

~~77109~~

Bp-i könyvtári lezár

OF 1100

(89)

2217

ANALELE

Universității „C.I. Parhon” București



SERIA ȘTIINȚELOR NATURII

Volum publicat în cinstea celei de-a zecea aniversări
a proclamării Republicii Populare Române



16

1957

EDITURA TEHNICĂ

Handwritten mark resembling a stylized 'A' or 'X'.

1963

1972



ANALELE

Universității „C. I. Parhon” București



SERIA ȘTIINȚELOR NATURII

*Volum publicat în cinstăa celei de-a zecea aniversări
a proclamării Republicii Populare Române*

16

1957

EDITURA TEHNICĂ

1989

F

~~7109~~

COMITETUL DE REDACTIE

Redactor responsabil: prof. univ. **Eugen Angelescu**, membru corespondent al Academiei R.P.R.

Redactor responsabil adj.: prof. univ. **M. Filipescu**, membru corespondent al Academiei R.P.R. Conf, **A. Ghelberg**.

MEMBRI

Acad. prof. **S. Stoilov**; acad. prof. **S. Titeica**; prof. univ. **N. Sălăgeanu**, membru corespondent al Academiei R.P.R.; prof. univ. **Petre Spaeu**; conf. **C. Herbst**; conf. **Gertrude Moisesescu**; conf. **A. Halanag**.



REDACTIA

UNIVERSITATEA „O. I. PARHON”

B-dul 6 Martie Nr. 64

telefon 5.29.46

Bucuresti



Proclamarea Republicii Populare Române, pe care o sărbătorește întregul popor muncitor cu prilejul celei de a zecea aniversări, este ultimul act al desăvîrșirii revoluției burghezodemocratice, operă a clasei noastre muncitoare sub conducerea partidului ei.

Proclamarea republicii și instaurarea dictaturii proletariatului au făcut posibilă, între altele, organizarea, pe baze absolut noi, a învățămîntului universitar și, drept consecință, desfășurarea, în cadrul acestuia, a unei activități, care, prin amploarea, ca și prin rezultatele ei, întrece cu mult nu numai realizările, ci și cele mai optimiste năzuințe din timpul vechiului regim.

Acest lucru este urmarea logică a concepției socialiste despre munca științifică și didactică după care s-au condus autorii reformei din 1948 și care se caracterizează, înainte de toate, prin trăsături esențiale necunoscute în țările burgheze: orientarea pe baze realiste a acestei munci, puternica legătură cu practica, planificarea în conformitate cu necesitățile generale ale societății și colaborarea tovărășească între cercetătorii cu sarcini și preocupări comune sau asemănătoare.

Un exemplu concret în sensul afirmațiilor mele îl constituie însăși revista «Analele Universității „C. I. Parhon”», ale cărei serii au ajuns una la volumul al XVI-lea, cealaltă la volumul al X-lea. Ce înfăptuire similară poate opune Universitatea noastră înainte de anii puterii populare?

Este firesc, deci, să dedicăm aceste două volume aniversării marelui eveniment de la 30 decembrie 1947, ca un modest omagiu de recunoștință din partea nu numai a autorilor contribuțiilor cuprinse în ele, ci și a tuturor celor care au colaborat la volumele anterioare și care vor colabora la cele viitoare. Căci toți recunosc binefacerile orinduirii socialiste și progresele mari înfăptuite în ultimi zece ani, care le dau posibilitatea să creeze opere științifice și să-și publice într-o revistă cu adevărat a lor roadele muncii puse în slujba poporului muncitor.

Acad. **Iorgu Iordan**
Rector al Universității
„C. I. Parhon” București

S U M A R

MATEMATICĂ

	Pag.
TIBERIU ROMAN: Asupra grupurilor de simetrii ale chenarelor în relief . . .	9
ȘT. I. GHEORGHITA: Mișcarea lentă staționară a fluidelor viscoase în prezența unor învelișuri poroase neomogene	15
PETRE P. TEODORESCU: Asupra poziției axei neutre la grinzile pereți continue	25
PETRE P. TEODORESCU: Considerații în legătură cu aplicarea metodelor elemen- tare de calcul în problema plană a teoriei elasticității	35
VIOREL DUMITRAȘ: Asupra grupului de stabilitate al unui spațiu cu conexiune afină	49

CHIMIE

PETRE SPACU, SANDA POPESCU: Studiu asupra metalopirocatechinaților complecși	53
PETRE SPACU, EL. RADULESCU și G. IANCU: Contribuții la dozarea gravi- metrică a chininei și cinchoninei cu sare Reinecke	67
TH. PIRTEA și POLLY BUCȘAN: O nouă metodă pentru dozarea microgravi- metrică a cobaltului	71
PETRE SPACU și GR. TEODORESCU: Metoda volumetrică pentru dozarea nitro- furanului (5 nitro- 2 furfuraldehid-semicarbazonă)	75
M. STAN și R. ZELINGER: Influența anumitor agenți chimici asupra stabilității soluțiilor decinormale de acid ascorbic	79
CONSTANTIN ALBU: Studiul spectrelor de absorbție ale unor coloranți de tip triarilmetanic, (nota a II-a)	89
G. VASILIU și N. BARBULESCU: Condensarea monoclorodimetileterului cu esterul malonic și cianura de benzil	99

BIOLOGIE

C. RABEGA, ROMEO STANESCU și MARIA RABEGA: Microdozarea indirectă a acidului ascorbic cu ajutorul cuprisulfosalicilatului de sodiu	107
C. RABEGA, M. RABEGA și R. STANESCU: Microdozarea indirectă a fructozei și a zaharozei după inversiune cu ajutorul cuprisulfosalicilatului de sodiu . . .	111
ȘTEFAN NEGRU: Contribuțiuni la cunoașterea faunei coleopterologice a Mangaliei și împrejurimilor ei	117
MIHAI PAPADOPOL: Contribuții la studiul comparativ al creșterii plăcii (Brama brama L.) în Delta Dunării și Bălțile Brăilei și Călărași	131
IOSIF CAPUȘE și DAN DANCĂU: Contribuțiuni la studiul helmintofaunei anurelor din R.P.R.	141

GEOLOGIE—GEOGRAFIE

V. IANOVICI, D. GIUȘCA, V. STIOPOL și L. MINZARARU: Studiu fiziografic al zăcămintului de sulfuri polimetalice de la Gemenea	153
DAN GIUȘCA: Observațiuni asupra mineralizațiilor cuprifere din masivul Highiş (Regiunea Arad)	161
SAGATOVICI AL.: Contribuțiuni la cunoașterea geologiei bazinului Oaş	167
P. COTEȚ și E. C. PRISNEA: Contribuțiuni la stratigrafia depozitelor cuaternare din Cîmpia Romîna	171
VICTOR DUMITRESCU: O metodă derivată de construirea proiecțiilor azimutale pentru hărțile geografice	175
SOFIA IANA: Contribuțiuni la studiul răspîndirii scumpiei în Regiunea București	189

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕМАТИКА

ТИБЕРИУ РОМАН: О группах симметрий рельефных бордюрных орнаментов . .	9
ШТ. И. ГЕОРГИЦЭ: Медленное стационарное движение вязких жидкостей в присутствии некоторых неоднородных пористых оболочек	15
ПЕТРЕ П. ТЕОДОРЕСКУ: О применении элементарных методов расчета к плоской задаче теории упругости	25
ПЕТРЕ П. ТЕОДОРЕСКУ: О положении нейтральной оси неразрезных стенобалок	49
ВИОРЕЛ ДУМИТРАШ: О изотопный групп пространства с аффинной связностью.	49

ХИМИЯ

ПЕТРЕ СПАКУ и САНДА ПОПЕСКУ: Исследование на комплексных металлопирокатекинатах 1 комплексные Fe (III) пирокатекинаты	53
ПЕТРЕ СПАКУ, Ел. РЭДУЛЕСКУ и К. НАНКУ: Контрибуции на гравиметрическом определении хинина и цинковина солью Рейнеке	67
ТХ. И. ПИРТЯ и ПОЛЛИ БУКШАН: Новый метод микровесого определения кобальта, определение в присутствии никеля	71
ПЕТРЕ СПАКУ и ГР. ТЕОДОРЕСКУ: Объемный метод дозирования нитрофурана (5-нитро-2- фурфуралдегид - семикарбазона)	75
М. СТАН. и Р. ЗЕЛИНГЕР: Влияние некоторых химических факторов на устойчивости 0,1 молярных растворов аскорбиновой кислоты	79
КОНСТАНТИН АЛБУ: Изучение абсорбционных спектров некоторых красителей типа триарилметана	89
Г. ВАСИЛИУ и Н. БЭРБУЛЕСКУ: Конденсация хлордиметилового эфира с малоновым эфиром и с цианистом бензилом	99

БИОЛОГИЯ

К. РАБЕГА, РОМЕО СТЭНЕСКУ и МАРИЯ РАБЕГА: Косвенное микроопределение витамины „С“ с помощью медносульфосалицильного натрия (I)	107
К. РАБЕГА, М. РАБЕГА и Р. СТЭНЕСКУ: Косвенное определение фруктозы и сахарозы после инверсий с помощью медносульфосалицильного натрия . .	111
ШТЕФАН НЕГРУ: Содействие к познанию фауны жесткокрылых района Мангалий и его окрестностей	117
МИХАИ ПАПАДПОЛ: К вопросу сравнительного изучения роста (Brama Brama L.) в дельте Дуная и в озерах Брэила и Кэлэрашь	131
ИОСИФ КЭПУШЕ и ДАН ДАНКЭУ: Вклады в изучение гельминтофауны анур из Р.Н.Р.	141

ГЕОЛОГИЯ—ГЕОГРАФИЯ

В. ИАНОВИЧ, Д. ДЖЮШКЭ, В. СТИОПОЛ и Л. МЫНЗЭРАРУ: Физиографическое изучение залежей полиметаллических сульфидов в Жемене	153
ДАН ДЖЮШКЭ: Замечания в связи с минерализацией в горах Хигиш (области Арад)	161
САГАТОВИЧ АЛ: К вопросу об изучении геологии бассейна Оаш	167
П. КОТЕЦ и Е. К. ПРИСНЯ: Контрибуции к стратиграфии четвертичных отложений в Румынской Равнине	171
ВИКТОР ДУМИТРЕСКУ: Производный метод построения азимутальных проекций для географических карт	175
СОФИЯ ИАНА: Распространение средиземноморской породы <i>Cotinus Coggygia</i> Scop (<i>Rhus Cotinus</i> L.) в Бухарестской области	189

SOMMAIRE

MATHEMATIQUE

	<u>Page</u>
TIBERIU ROMAN : Sur les groupes de symétrie des ornements de bordure en relief	9
ȘT. I. GHEORGHÎȚA : Le mouvement lent stationnaire des fluides visqueux dans la présence de quelques enveloppes poreuses nonhomogènes	15
PETRE P. TEODORESCU : Sur la position de l'axe neutre aux poutres-parois continues	25
PETRE P. TEODORESCU : Considérations concernant l'application des méthodes élémentaires de calcul dans le problème plan de la théorie de l'élasticité	35
VIOREL DUMITRAȘ : Sur le groupe de stabilité d'une espace à connexion affine .	49

CHIMIE

PETRE EPACU, SANDA POPESCU : Étude sur les metalopyrocatechinates complexes. Note I-ère. Pirocatechinates complexes du fer (III)	53
PETRE SPACU, EL. RADULESCU et G. IANCU : Contributions au dosage gravimétrique de la quinine et de la cinchonine avec le sel de Reinecke . . .	67
TH. I. PIRTEA et POLLY BUCȘAN : Une nouvelle méthode pour le dosage microgravimétrique du cobalt, dosage en présence du nickel	71
PETRE SPACU et GR. TEODORESCU : Méthode volumétrique pour le dosage du nitrofourane (5-nitro 2-fourfouraldehyde-semicarbazone)	75
M. STAN et R. ZELINGHER : L'influence de quelques agents chimiques sur la stabilité des solutions decinormales d'acide ascorbique	79
CONSTANTIN ALBU : L'étude des spectres d'absorption de certains colorants du type triarylméthanique	89
G. VASILIU et N. BARBULESCU : Condensation de l'éther méthylique chloré avec le malonate d'éthyle et le cyanure de benzyle	99

BIOLOGIE

C. RABEGA, ROMEO STĂNESCU et MARIA RABEGA : Le microdosage de l'acide ascorbique à l'aide du cuprisulfosalicylate de sodium	107
C. RABEGA, M. RABEGA et R. STĂNESCU : Le microdosage indirect de la fructose et de la saccharose après inversion à l'aide du cuprisulfosalicylate de sodium	111
ȘTEFAN NEGRU : Contribution à la connaissance de la faune coléoptérologique de la Mangalia et ses environs	117
MIHAI PAPADOPOUL : Contributions à l'étude comparatif de la croissance de la Brème commune (Brama Brama L.) dans le delta de Danube et dans les lacs Brăila et Călărași	131
IOSIF CAPUȘE et DAN DANCAU : Contributions à l'étude de la faune helminthologique des anoures de la République Populaire Roumaine	141

GÉOLOGIE — GEOGRAPHIE

V. IANOVICI, D. GIUȘCA, V. STIOPOL et L. MINZĂRARU : Étude physiographique du gisement à sulfures polymétalliques de Gemenea	153
DAN GIUȘCA : Observations sur la minéralisation cuprifère des monts Highiş (Region Arad)	161
SAGATOVICI AL. : Contribution à la connaissance de la géologie du bassin Oaş	167
P. COTEȚ et E. C. PRISNEA : Contributions à la stratigraphie des dépôts quaternaires de la Plaine Roumaine	171
VICTOR DUMITRESCU : Une méthode de construction dérivée des projections azimutales pour les cartes géographiques	175
SOFIA IANA : Contributions à l'étude de l'espèce <i>Cotinus Coggygia scop.</i> (<i>Rhus cotinus</i> L.) dans la région Bucarest	189

ASUPRA GRUPURILOR DE SIMETRII ALE CHENARELOR ÎN RELIEF

TIBERIU ROMAN

Istorie

După deducerea grupurilor spațiale cristalografice, la sfârșitul secolului trecut, de E. S. Fedorov și A. Schönflies, s-au făcut cercetări de extindere a noțiunilor de grupuri spațiale de altă natură de cât cristalografică.

Un domeniu interesant prin legătura sa cu artele decorative (pe țesături, covoare, împletituri, chenare, ornamente sculptate, cizelări etc.) îl constituie grupurile de simetrii ale chenarelor în relief.

Paul Niggli (Zürich) [1] în 1926 a dedus cele 7 grupuri de transformări compatibile cu repartiția regulată a punctelor unui plan în lungul unei drepte, folosind o metodă mixtă geometrică și analitică (de transformare a coordonatelor carteziane plane).

A. Speiser (Zürich) [2], începînd cu a doua ediție a cărții sale, a folosit o metodă geometrică completată cu unele referiri la teoria grupurilor, pentru a deduce cele 31 grupuri de simetrii ale ornamentelor în fișie (Streifenornamente).

A. Šubnikov (Leningrad), folosind unele rezultate ale sale cu privire la elementele de simetrie ale continuului [3] și alte rezultate ale lui E. Alexander (Freiburg i.B.) [5] cu privire la grupuri spațiale ale căror puncte echivalente sînt echidistante de o dreaptă, deduce [4] printr-o combinaire a acestora din urmă cu translațiile compatibile, cele 31 de grupuri de semicontinuuri bidimensionale.

A. M. Ghinsburg (Harkov) [6] într-o carte publicată în 1934, se ocupă de grupurile fizelor.

Ulterior s-au introdus și alte metode în studiul grupurilor spațiale bi-, tridimensionale. D. Moțok (Moscova) [7] introduce substituțiile pentru studiul unor asemenea grupuri. F. Seitz (Princeton, N. J.; Rochester, N. Y.) [8] folosește aproape consecvent matricele. J. J. Burkhard (Zürich) [9] — [12] folosește noțiunea de clasă cristalină aritmetică și ca aparat matematic congruențele de matrici.

În această notă ne propunem să arătăm că o teorie a grupurilor de simetrie ale chenarelor în relief nu se poate funda pe teoria substituțiilor dar că matricele pot fi folosite ca aparat matematic. Nu luăm în considerare probleme ale spațiului n -dimensional și nici ale antisimetriei, așa că nu evocăm felul cum s-a pus problema pînă acum în aceste direcții.

2. Imposibilitatea folosirii substituțiilor

Elementele grupurilor de simetrii ale chenarelor în relief sînt toate de ordinul doi (v. [1], [2], [4]). Numărul elementelor (diferite de identitate și diferite între ele) în toate aceste grupuri este de zece (v. [2], p. 83—84). Prin urmare, substituțiile de 4 sau 5 litere sînt insuficiente pentru a putea scrie aceste elemente, astfel încît să putem stabili un isomorfism.

Cu ajutorul substituțiilor de 6 litere putem stabili acest isomorfism doar pentru elementele care nu implică decît operații simple (ogîndire față de o dreaptă, față de un plan, inversie), și nu operații compuse (ogîndire-alunecare).

Notăm (numai în acest paragraf) elementele grupurilor de simetrie ale chenarelor în relief după Speiser (loc. cit) cu 1, 2, ..., 8, iar substituțiile descompuse în produse de cicluri. Stabilind corespondența biunivocă :

1 $\leftrightarrow$ (1)	5 $\leftrightarrow$ (56)	7 $\leftrightarrow$ (34) (56)
2 $\leftrightarrow$ (12)	4 $\leftrightarrow$ (12) (34)	8 $\leftrightarrow$ (12) (34) (56)
3 $\leftrightarrow$ (34)	6 $\leftrightarrow$ (12) (56)	

se poate verifica imediat că ea este un isomorfism, compunerii simetriilor chenarelor corespunzîndu-i produsul substituțiilor.

Elementelor 2a, 5a, 6a, (notația Speiser) nu li se poate stabili un corespondent în substituții căci unei compuneri de forma

$$2 + 3 = 4 \text{ și } 2a + 3 = 4$$

nu-i putem stabili un corespondent în produsul substituțiilor, așa ca 2a să fie diferit de 2.

Prin urmare, metoda indicată de D. M o ț o k [7] nu poate duce la un rezultat în cazul studiat aci.

3. Elementele și operațiile de simetrie scrise matricial

Să introducem următoarele notații (v. [8] Partea a III-a și [12] pag. 100-101):

(A, a) reprezintă o transformare liniară în care componenta rotațională este dată de matricea A (cu trei linii și coloane), iar componenta de translație este dată de matricea a (cu o coloană de trei elemente).

Compunerea a două transformări liniare (A, a) și (B, b) aplicate în ordinea de la dreapta la stînga duce la

$$(A, a) (B, b) = (AB, Ab + a).$$

În cazul chenarelor în relief, considerăm că axa chenarului coincide cu Ox_1 și luăm ca unitate lungimea vectorului de translație admisă; matricea corespunzătoare acestui vector va fi deci $1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$.

Planul în care este situat chenarul plan (caz limită al chenarului în relief) este $Ox_1 x_2$.

Matricele rotaționale unitare ortogonale (reale) posibile și elementele de simetrie corespunzătoare sînt :

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{Identitatea})$$

$$S_1 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{Plane perpendiculare pe } Ox_1, \text{ plane de simetrie})$$

$$S_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{Plane paralele cu } Ox_1x_3, \text{ plane de simetrie})$$

$$S_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (\text{Planul } Ox_1x_2, \text{ plan de simetrie})$$

$$R_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (Ox_1 \text{ digiră})$$

$$R_2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (\text{Digire paralele cu } Ox_2)$$

$$R_3 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{Digire perpendiculare pe planul } Ox_1x_2, \text{ în puncte situate pe } Ox_1)$$

$$I = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (\text{Centre de inversie, situate pe } Ox_1)$$

Deoarece axa Ox_1 are o situație privilegiată și operatorii matriciali de mai sus au acțiuni diferențiate. Cei care au elementul $a_{11} = -1$, indicînd o transformare față de un element perpendicular pe Ox_1 , pot fi aplicați în lungul acestei axe la intervale de o unitate. Cealaltă (în afară de E , bineînțeles) sînt compatibili cu o operație compusă, permițînd asocierea cu o translație $\frac{1}{2} = \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 0 \end{pmatrix}$.

Prin urmare, transformările admise de un chenar în relief și operațiile corespunzătoare sînt :

$$A = (E, I) \quad \text{translații,}$$

$$B = (S_1, 0) \quad \text{ogîndirea față de plane perpendiculare pe } Ox_1,$$

$$C = (R_2, 0) \quad \text{rotația de } 180^\circ \text{ în jurul unor drepte paralele cu } Ox_2,$$

- $D = (R_3, 0)$ rotația de 180° în jurul unor drepte paralele cu Ox_3 ,
 $F = (I, 0)$ inversia față de centre situate pe Ox_1 ,
 $G = (S_2, 0)$ oglindirea față de planul Ox_1x_3 ,
 $H = (S_3, 0)$ oglindirea față de planul Ox_1x_2 ,
 $J = (R_1, 0)$ rotația de 180° în jurul lui Ox_1 ,
 $K = (S_2, \frac{1}{2})$ oglindirea față de planul Ox_1x_3 și lunecarea în direcția translației, cu $\frac{1}{2}$ din lungimea ei,
 $L = (S_3, \frac{1}{2})$ oglindirea față de planul Ox_1x_2 și lunecarea în direcția translației, cu $\frac{1}{2}$ din lungimea ei,
 $M = (R_1, \frac{1}{2})$ rotația de 180° în jurul lui Ox_1 și lunecarea în direcția translației cu $\frac{1}{2}$ din lungimea ei.

În cazul compunerii transformărilor B, C, D, F cu una din transformările K, L, M, distanța între două elemente de simetrie vecine ale primelor se înjumătățește așa că pot fi asemăunate cu operații compuse, deși efectul este același ca în cazul operației simple corespunzătoare. Justificarea acestei afirmații se va da mai jos.

4. Grupurile de simetrii ale chenarelor în relief

Grupul maxim de simetrii este un grup abelian de ordin 8, de tip (2, 2, 2). Combinarea transformărilor admise ne conduce la următoarele patru grupuri, isomorfe din punctul de vedere al teoriei grupurilor :

$$N_1 = \{A, B, C, D, F, G, H, J\},$$

$$N_2 = \{A, B, C, D, F, G, L, M\},$$

$$N_3 = \{A, B, C, D, F, K, H, M\},$$

$$N_4 = \{A, B, C, D, F, K, L, J\}.$$

În N_1 nu se pot schimba decât câte 2 din elementele G, H, J respectiv prin K, L, M, ținând seama de compunerea elementelor pentru a obține un grup, așa cum se va arăta la subgrupurile lor de indice 2. Tabela Cayley-ană a acestor grupuri este :

pentru N_1	pentru N_2	pentru N_3	pentru N_4
ABCHGDFJ	ABCLGDFM	ABCHKDFM	ABCLKDFJ
BAHCDGJF	BALCDGMF	BAHCDKMF	BALCDKJF
CHABFJGD	CLABFMGD	CHABFMKD	CLABFJKD
HCB AJFDG	LCBAMFDG	HCBAMFDK	LCBAJFDK
GDFJABCH	GDFMABCL	KDFMABCH	KDFJABCL
DGJFBAHC	DGMFBADC	DKMFBABC	DKJFBALC
FJGDCHAB	FMGDCDAB	FMKDCHAB	FJKDCLAB
JFDGHCB A	MFDGLCBA	MFDKHCB A	JFDKLCBA

Subgrupurile lor de indice doi sînt :

ale lui N_1	ale lui N_2	ale lui N_3	ale lui N_4
$T_1 = (A, B, C, H)$	$T_2 = (A, B, C, L)$	$T_3 = (A, C, D, M)$	$T_4 = (A, C, D, J)$
$U_1 = (A, B, G, D)$	$U_2 = (A, C, G, F)$	$U_3 = (A, B, K, D)$	$U_4 = (A, C, K, F)$
$V_1 = (A, B, F, J)$	$V_2 = (A, B, F, M)$	$V_3 = (A, H, D, F)$	$V_4 = (A, L, D, F)$
$T_4 = (A, C, D, J)$	$U_1 = (A, B, G, D)$	$T_1 = (A, B, C, H)$	$T_2 = (A, B, C, L)$
$U_2 = (A, C, G, F)$	$T_3 = (A, C, D, M)$	$V_2 = (A, B, F, M)$	$U_3 = (A, B, K, D)$
$V_3 = (A, H, D, F)$	$V_4 = (A, L, D, F)$	$U_4 = (A, C, K, F)$	$V_1 = (A, B, F, J)$
$W_1 = (A, H, G, J)$	$W_2 = (A, L, G, M)$	$W_3 = (A, H, K, M)$	$W_4 = (A, L, K, J)$

Se obțin astfel, pentru fiecare din grupurile N_i ($i = 1, 2, 3, 4$) cîte 7 subgrupuri, cum era de așteptat. Cele scrise în ultimul rînd al tabelelor de mai sus nu se repetă, pe cînd fiecare din celelalte aparțin la cîte 2 grupuri.

Putem dovedi acum (pe baza celor stabilite la §3) că, într-adevăr, $T_1, \dots, W_4$ sînt grupuri și totodată ultima afirmație din §3.

$$T_1) \quad B.H = (S_1, 0) \cdot (S_3, 0) = (R_2, 0) = C$$

$$T_2) \quad B.L = (S_1, \frac{1}{2}) \cdot (S_3, \frac{1}{2}) = (R_2, \frac{1}{2}) = C \quad (\text{distanța între planele de simetrie ce determină } B \text{ este } \frac{1}{2}).$$

$$T_4) \quad C.J = (R_2, 0) \cdot (R_1, 0) = (R_3, 0) = D$$

$$T_3) \quad C.M = (R_2, \frac{1}{2}) \cdot (R_1, \frac{1}{2}) = (R_3, \frac{1}{2}) = D \quad (\text{distanța între digirele ce determină } C \text{ este } \frac{1}{2}).$$

$$U_1) \quad B.G = (S_1, 0) \cdot (S_2, 0) = (R_3, 0) = D$$

$$U_3) \quad B.K = (S_1, \frac{1}{2}) \cdot (S_2, \frac{1}{2}) = (R_3, 0) = D \quad (\text{obs. de la } T_2)$$

$$U_2) \quad C.G = (R_2, 0) \cdot (S_2, 0) = (I, 0) = F$$

$$U_4) \quad C.K = (R_2, \frac{1}{2}) \cdot (S_2, \frac{1}{2}) = (I, 0) = F \quad (\text{obs. de la } T_3)$$

$$V_1) \quad B.J = (S_1, 0) \cdot (R_1, 0) = (I, 0) = F$$

$$V_2) \quad B.M = (S_1, \frac{1}{2}) \cdot (R_1, \frac{1}{2}) = (I, 0) = F \quad (\text{obs. de la } T_2)$$

$$V_3) \quad H.D = (S_3, 0) \cdot (R_3, 0) = (I, 0) = F$$

$$V_4) \quad L.D = (S_3, \frac{1}{2}) \cdot (R_3, \frac{1}{2}) = (I, 1) = (I, 0) = F \quad (\text{centrele de inversie alternează cu cele de simetrie})$$

$$W_1) \quad H.G = (S_3, 0) \cdot (S_2, 0) = (R_1, 0) = J$$

$$W_2) \quad L.G = (S_3, \frac{1}{2}) \cdot (S_2, 0) = (R_1, \frac{1}{2}) = M$$

$$W_3) \quad H.K = (S_3, 0) \cdot (S_2, \frac{1}{2}) = (R_1, \frac{1}{2}) = M$$

$$W_4) \quad L.K = (S_3, \frac{1}{2}) \cdot (S_2, \frac{1}{2}) = (R_1, 1) = (R_1, 0) = J$$

(operațiilor J sau I — din V_4 — le putem adăuga translația A, deoarece ele sînt definite în afara unui multiplu al acesteia).

Subgrupurile de ordin doi ale grupurilor de mai sus sînt :

$$X_1 = (A, B); X_2 = (A, C); X_3 = (A, D); X_4 = (A, F); X_5 = (A, G);$$

$$X_6 = (A, H); X_7 = (A, J); X_8 = (A, K); X_9 = (A, L); X_{10} = (A, M).$$

Prin urmare, chenarele în relief admit 31 grupuri de simetrii :
 — patru grupuri de ordin 8 ($N_1, \dots, N_4$)
 — șasesprezece grupuri de ordin 4 ($T_1, \dots, W_4$)
 — zece grupuri de ordin 2 ($X_1, \dots, X_{10}$)
 — un grup de ordinul 1 (A).

Primit la redacție 4 iulie 1957,

BIBLIOGRAFIE

1. Paul Niggli, *Die regelmässige Punktverteilung längs einer Geraden, in einer Ebene* (Symmetrie der Bordürenmuster). — Zeitschrift für Kristallographie 1926, 63, p. 255, sqq.
2. A. Speiser, *Die Theorie der Gruppen von endlicher Ordnung*, Berlin; Ed. a II-a 1927, a III-a 1937, a IV-a 1954.
3. A. Subnikov, *Über die Symmetrie des Kontinuums*, Z. Krist. 1930, 72, p. 272 sqq.
4. — *Über die Symmetrie des Semikontinuums*, Z. Krist. 1930, 72, p. 430 sqq.
5. E. Alexander, *Systematik der eindimensionalen Raumgruppen*, Z. Krist. 1929, 70, p. 367 sqq.
6. A.M. Ghinsburg, *Simmetria na ploskosti*, Harkow, 1934 — recenzată în Z. Krist. 1934, 90, p. 564.
7. D. Mořok, *Substitutionentheorie als Analyse der Symmetrietheorie*, Z. Krist. 1929, 71 p. 406; 1930, 72, p. 249, 73, p. 434, 75, p. 345 sqq.
8. F. Seitz, *A matrix-algebraic development of the crystallographic groups*, Z. Krist. 1934, 88 p. 433, 90 p. 289; 1935, 91 p. 336; 1936, 94 p. 100 sqq.
9. J.J. Burckhard, *Bemerkungen zur arithmetischen Berechnung der Bewegungsgruppen* Comm. Math. Helv. 1930, 2 p. 91 sqq.
10. — *Zur Kristallographie*, Verh. Schweiz. Naturf. Ges. 1930, p. 258 sqq.
11. — *Zur Theorie der Bewegungsgruppen*, Comm. Math. Helv. 1934, 6 p. 159 sqq.
12. — *Die Bewegungsgruppen der Kristallographie*; Basel 1947.

Catedra de matematici aplicate
 Facultatea de matematică și fizică

О ГРУППАХ СИМЕТРИИ РЕЛЬЕФНЫХ БОРДЮРНЫХ ОРНАМЕНТОВ

В заметке доказывается невозможность построения теории группы симметрий рельефных бордюрных орнаментов при помощи подстановок и иллюстрируется на примере подстановок шести элементов.

Доказывается далее возможность использования матриц для той же цели. Представляются элементы и операции симметрии рельефных бордюрных орнаментов матрицами. Используя наложение двух линейных преобразований выводится 31 группа симметрий этих орнаментов. Дается также их полная структура.

SUR LES GROUPES DE SYMÉTRIE DES ORNEMENTS DE BORDURE EN RELIEF

Résumé

Dans la note on montre qu'une théorie des groupes des symétries des ornements de bordure en relief ne peut être constituée à l'aide des substitutions et l'on exemplifie pour les substitutions de six éléments.

On montre ensuite, que les matrices peuvent être utilisées en ce même but. On représente les éléments et les opérations de symétrie des ornements de bordure en relief, avec des matrices. En utilisant la composition de deux transformations linéaires, on déduit les 31 groupes de symétrie de ces ornements. On donne aussi leur structure complète.

MIȘCAREA LENTĂ STAȚIONARĂ A FLUIDELOR VÎSCOASE IN PREZENȚA UNOR INVELIȘURI POROASE NEOMOGENE

ȘT. I. GHEORGHITĂ

1. **Introducere.** Într-un număr anterior al acestor Anale, s-a pus problema mișcării lente staționare a unui fluid vâcos în prezența unui înveliș poros sferic [1], iar apoi, într-o lucrare ulterioară, s-a pus problema mișcării lente staționare a unui fluid vâcos în prezența unui înveliș poros cilindric [2]. Învelișurile considerate în aceste lucrări erau presupuse a fi constituite dintr-un material poros omogen și isotrop. Aici vom considera în special mișcarea staționară lentă a fluidelor vîskoase în prezența unor învelișuri cilindrice sau sferice, poroase, neomogene, cînd coeficientul de filtrație k se poate aproxima prin expresia

$$k^{1/2} = A + B \ln r, \quad (1)$$

unde r reprezintă distanța de la originea axelor, aleasă în punctul de intersecție cu planul mișcării a axei cilindrului coaxiali ce delimitează învelișul, pînă la un punct oarecare din mediul poros sau, respectiv, prin expresia

$$k^{1/2} = A_1 + \frac{B_1}{r}, \quad (2)$$

unde r reprezintă distanța de la un punct oarecare la centrul comun al suprafețelor sferice ce delimitează învelișul; A , B , A_1 și B_1 sînt niște constante asupra cărora se impune restricția ca ele să dea peste tot în domeniul ocupat de mediul poros $k^{1/2} > 0$.

Coeficienții de filtrație definiți de (1) și (2) sînt un caz particular de medii poroase armonic neomogene, definite într-o altă lucrare [3].

Schema generală adoptată va fi tot cea utilizată mai înainte: în fluidul liber exterior sau interior mișcarea este descrisă de ecuațiile Navier-Stokes, iar în mediul poros de ecuația lui Darcy. În cazul mișcărilor lente, în fluidul liber din interiorul învelișului se neglijează compoziția termenii inerțiali, iar în fluidul liber din exteriorul său se iau ecuațiile lui Oseen, sau ecuațiile lui Stokes.

2. **Formularea problemei generale.** Fie D_2 domeniul ocupat de un corp poros neomogen isotrop și care este limitat de două suprafețe S și S^* , cu toate punctele la distanță finită și care nu au nici un punct comun, S limitînd corpul poros față de domeniul D_1 ce conține punctul

de la infinit, iar S^* , ce se găsește în interiorul lui S , față de un alt domeniu notat cu D_3 . Suprafețele S și S^* se presupun că satisfac condițiile lui Liapunov.

Pentru a găsi mișcarea va trebui să rezolvăm ecuațiile :

$$\left. \begin{aligned} \text{grad } \frac{v_1^2}{2} - \vec{v}_1 \times \text{rot } \vec{v}_1 &= -\frac{1}{\rho} \text{grad } p_1 + \nu \Delta \vec{v}_1, \\ \text{div } \vec{v}_1 &= 0, \end{aligned} \right\} \text{ în } D_1, \quad (3)$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial p_2}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k \frac{\partial p_2}{\partial y} \right) &= 0, \\ \vec{v}_2 &= -\frac{k}{\rho g} \text{grad } p_2, \end{aligned} \right\} \text{ în } D_2, \quad (5)$$

$$\vec{v}_2 = -\frac{k}{\rho g} \text{grad } p_2, \quad (6)$$

$$\left. \begin{aligned} \text{grad } \frac{v_3^2}{2} - \vec{v}_3 \times \text{rot } \vec{v}_3 &= -\frac{1}{\rho} \text{grad } p_3 + \nu \Delta \vec{v}_3, \\ \text{div } \vec{v}_3 &= 0, \end{aligned} \right\} \text{ în } D_3, \quad (7)$$

cu condițiile la limită

$$\left. \begin{aligned} p_1 &= p_2, \\ \vec{v}_1 &= \vec{v}_1 n, \end{aligned} \right\} \text{ pe } S, \quad (9)$$

$$\vec{v}_1 = \vec{v}_1 n, \quad (10)$$

$$v_1 = -\frac{k}{\rho g} \frac{\partial p_2}{\partial n}, \quad (11)$$

$$\left. \begin{aligned} p_3 &= p_2, \\ \vec{v}_3 &= \vec{v}_3 n, \end{aligned} \right\} \text{ pe } S^*. \quad (12)$$

$$\vec{v}_3 = \vec{v}_3 n, \quad (13)$$

$$v_3 = -\frac{k}{\rho g} \frac{\partial p_2}{\partial n}, \quad (14)$$

Considerind că la mari distanțe avem un curent uniform de viteză V_0 paralel cu axa Ox , va trebui să mai avem

$$\lim_{r \rightarrow \infty} u = V_0, \quad \lim_{r \rightarrow \infty} v = \lim_{r \rightarrow \infty} w = 0. \quad (15)$$

Să vedem acum cum se va enunța problema cînd coeficientul de filtrație este astfel încît

$$\Delta k^{1/2} = 0, \quad (16)$$

adică tocmai cazul mediului armonic neomogen. Introducînd atunci o nouă funcție F , legată de p_2 prin relația

$$F = p_2 \sqrt{k}, \quad (17)$$

se știe că ecuația (5) se transcrie simplu

$$\Delta F = 0, \quad (18)$$

iar condițiile la limită (9), (11), (12) și (14) devin :

$$p_1 = \frac{F}{\sqrt{k}}, \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \text{ pe } S, \quad (19)$$

$$v_1 = \frac{1}{\rho g} \left(F \frac{\partial \sqrt{k}}{\partial n} - \sqrt{k} \frac{\partial F}{\partial n} \right), \quad (20)$$

$$p_3 = \frac{F}{\sqrt{k}}, \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \text{ pe } S^*. \quad (21)$$

$$v_3 = \frac{1}{\rho g} \left(F \frac{\partial \sqrt{k}}{\partial n} - \sqrt{k} \frac{\partial F}{\partial n} \right). \quad (22)$$

Aici ne va interesa cazul mișcării la numere Reynolds mici, cînd termenii inertiali se pot neglija parțial sau total.

3. Problema la numere Reynolds mici. Neglijînd termenii inerțiali din ecuațiile (3) și (7) vom avea în locul lor

$$\text{grad } p_1 = \mu \Delta \vec{v}_1, \quad (3')$$

$$\text{grad } p_3 = \mu \Delta \vec{v}_3, \quad (7')$$

celelalte ecuații și condiții la limită rămînînd valabile.

Ecuațiile (3') și (7') le vom utiliza în cazul mișcării tridimensionale : în cazul mișcării bidimensionale, pentru a evita paradoxul lui Stokes, vom utiliza în D_1 ecuațiile lui Oseen :

$$V_0 \frac{\partial \vec{v}_1}{\partial x} = - \frac{1}{\rho} \text{grad } p_1 + \nu \Delta \vec{v}_1 \quad (3'')$$

Rezolvarea ecuațiilor ce ne determină funcțiile $\vec{v}_1$, p_1 , $\vec{v}_3$, F , $\vec{v}_3$ și p_3 va fi făcută efectiv în cazurile particulare importante ale învelișurilor sferice și cilindrice.

4. Cazul învelișului sferic. Fie R_1 și R_2 razele celor două sfere între care se găsește învelișul ($R_1 < R_2$). Vom face mai întîi observația că și funcțiile p_1 și p_3 sînt funcții armonice în domeniile lor de definiție; mișcarea prezentînd simetrie axială, p_1 , F și p_3 se pot reprezenta prin dezvoltările

$$\left. \begin{array}{l} p_1 = a_0 + \sum_1^{\infty} a_n P_n (\cos \theta) r^{-(n+1)} \\ F = b_0 + \sum_1^{\infty} (b_n r^n + b_{-n} r^{-(n+1)}) P_n (\cos \theta), \\ p_3 = c_0 + \sum_1^{\infty} c_n P_n (\cos \theta) r^n \end{array} \right\} \quad (23)$$

unde $P_n(\cos \theta)$ sint polinoamele lui Legendre, iar θ unghiul făcut de raza vectoare ce are originea în centrul celor două sfere, cu direcția mișcării la mari distanțe.

Vom lua $a_0 = 0$, ceea ce nu restrânge generalitatea problemei; aceasta va atrage după sine $b_0 = c_0 = 0$, și problema revine la a determina coeficienții a_n , b_n și c_n ce intervin în (23).

Condițiile (15) devin deci

$$\lim_{r \rightarrow \infty} v_{1r} = V_0 \cos \theta, \quad \lim_{r \rightarrow \infty} v_{1\theta} = -V_0 \sin \theta, \quad (24)$$

iar condițiile pe S și S^* capătă forma

$$\left. \begin{aligned} p_1 &= \frac{F}{\sqrt{k}}, \\ v_{1r} &= \frac{1}{\rho g} \left(F \frac{\partial \sqrt{k}}{\partial r} - \sqrt{k} \frac{\partial F}{\partial r} \right), \\ v_{1\theta} &= 0, \end{aligned} \right\} \text{ pentru } r = R_1, \quad (25)$$

$$\left. \begin{aligned} p_3 &= \frac{F}{\sqrt{k}}, \\ v_{3r} &= \frac{1}{\rho g} \left(F \frac{\partial \sqrt{k}}{\partial r} - \sqrt{k} \frac{\partial F}{\partial r} \right), \\ v_{3\theta} &= 0, \end{aligned} \right\} \text{ pentru } r = R_3. \quad (26)$$

Se deduce ușor că p_1 , F și p_3 nu vor conține termeni cu $n \geq 2$. Ca și în problema sferei din mecanica fluidelor viscoase, vom căuta funcțiile necunoscute din D_1 , respectiv D_3 , sub forma

$$\left. \begin{aligned} v_{jr} &= f_j(r) \cos \theta, \quad v_{j\theta} = g_j(r) \sin \theta, \quad j = 1, 3, \\ p_1 &= \mu a_1 r^{-2} \cos \theta, \quad p_3 = \mu c_1 r \cos \theta. \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

Pentru f_1 și g_1 se știe că din ecuațiile de mișcare și din condiția pentru $r \rightarrow \infty$ sîntem conduși să luăm (de ex. [4], p. 491)

$$f_1 = \frac{a}{r^3} + \frac{a_1}{r} + V_0, \quad g_1 = \frac{a}{2r^3} - \frac{a_1}{2r} - V_0; \quad (28)$$

cît privește pe f_3 și g_3 , se găsește ușor că ele au expresiile

$$f_3 = c + \frac{c_1}{6} r^2, \quad g_3 = - \left(c + \frac{c_1 r^2}{3} \right)^*. \quad (29)$$

*) În formulele corespunzătoare din [1] și în unele formule ulterioare, precum și în cîteva formule din § 6 al lucrării [5] au apărut unele erori, ușor de rectificat.

Acum vom explicita condițiile (25) și (26), obținând un sistem de 6 ecuații pentru determinarea coeficienților necunoscuți a , a , b_1 , b_{-1} , c și c_1 :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\mu a_1}{R_1^2} &= \frac{b_1 R_1 + b_{-1} R_1^{-2}}{A_1 + B_1 R_1^{-1}} \\ \frac{a}{R_1^3} + \frac{a_1}{R_1} + V_0 &= \frac{1}{\rho g} \left[- (b_1 R_1 + b_{-1} R_1^{-2}) \frac{B_1}{R_1^2} - \right. \\ &\quad \left. - \left(A_1 + \frac{B_1}{R_1} \right) (b_1 - 2b_{-1} R_1^{-3}) \right], \\ \frac{a}{2R_1^3} - \frac{a_1}{2R_1} - V_0 &= 0, \\ \mu c_1 R_2 &= \frac{b_1 R_2 + b_{-1} R_2^{-2}}{A_1 + B_1 R_2^{-1}} \\ c + \frac{c_1}{6} R_2^2 &= \frac{1}{\rho g} \left[- (b_1 R_2 + b_{-1} R_2^{-2}) \frac{B_1}{R_2^2} - \right. \\ &\quad \left. - \left(A_1 + \frac{B_1}{R_2} \right) (b_1 - 2b_{-1} R_2^{-3}) \right], \\ c + \frac{c_1 R_2^2}{3} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

Notind

$$\left. \begin{aligned} q &= \frac{R_2}{R_1}, \\ S_1 &= \frac{A_1}{\rho g R_1^3} + \frac{2}{\mu A_1 R_1}, \quad T_1 = \frac{2}{R_1} \left(\frac{A_1}{\rho g R_1^3} - \frac{1}{\mu A_1} \right), \\ W_1 &= \frac{1}{6\mu A_1 R_2} - \frac{A_1}{\rho g R_2^3}, \quad Z_1 = \frac{1}{6\mu A_1 R_2} + \frac{2A_1}{\rho g R_2^3}, \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

găsim

$$\left. \begin{aligned} a &= V_0 R_1^3 \left[2 + 3 \frac{W_1 q^3 - Z_1}{\mu (A_1 R_1 + B_1) (S_1 Z_1 + q^2 T_1 W_1)} \right], \\ a_1 &= \frac{3 V_0 R_1}{S_1 Z_1 + q^2 T_1 W_1} (q^2 W_1 - Z_1), \\ b_1 &= \frac{-3 V_0 Z_1}{R_1^3 (S_1 Z_1 + q^2 T_1 W_1)}, \\ b_{-1} &= \frac{3 V_0 q^3 W_1}{S_1 Z_1 + q^2 T_1 W_1}, \\ c &= \frac{V_0 q^3 (z_1 - w_1)}{\mu (A_2 R_2 + B_1) (S_1 Z_1 + q^2 T_1 W_1)}, \\ c_1 &= - \frac{3 V_0 q (z_1 - w_1)}{\mu R_1^2 (A_1 R_1 + B_1) (S_1 Z_1 + q^2 T_1 W_1)}. \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

Ca o verificare să facem $q \rightarrow 0$ și $B_1 \rightarrow 0$; atunci regăsim prima formulă (24) din [6]:

$$a = V_0 R_1^3 \frac{1+2K}{2+K}, \quad \left(K = \frac{A_1^2 \mu}{\rho g R_1^2} \right).$$

5. Cazul învelișului cilindric. După cum s-a menționat, acum vom porni pentru descrierea mișcării în D_1 de la ecuațiile (3''). După metoda lui Lamb, vom reprezenta viteza sub forma

$$\vec{v}_1 = \text{grad} \left(\varphi + \frac{1}{2s} X \right) - X \vec{i}, \quad p_1 = -\rho V_0 \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \quad \left(s = \frac{V_0}{2v} \right), \quad (34)$$

unde φ este o funcție armonică, fiind reprezentabilă sub forma

$$\varphi = a_0 \ln r + a_1 \frac{\cos \theta}{r} + a_2 \frac{\cos 2\theta}{r^2} + \dots \quad (35)$$

iar X o funcție ce satisface ecuația

$$\Delta X - 2s \frac{\partial X}{\partial x} = 0$$

și are ca expresie

$$X = -V_0 + e^{sz} \left[a_0^* K_1(sr) + a_1^* \frac{\partial K_0(sr)}{\partial x} + a_2^* \frac{\partial K_0(sr)}{\partial x} + \dots \right]. \quad (36)$$

Notînd cu γ constanta lui Euler-Mascheroni ($\ln \gamma = 0,57722$), și folosind dezvoltarea lui $K_0(x)$ pentru x mic, putem scrie expresiile aproximative ale proiecțiilor vitezei, în coordonate polare, în apropierea cilindrului:

$$\left. \begin{aligned} v_{1r} &= \frac{a_0}{r} - \frac{a_1 \cos \theta}{r} + V_0 \cos \theta - \frac{a_0^*}{2} \left[\frac{1}{sr} + \right. \\ &\quad \left. + \cos \theta (1 - L) \right] + \frac{a_1^* \cos \theta}{2sr^2}, \\ v_1 &= - \left(\frac{a_1}{r^2} + V_0 + \frac{a_0^* L}{2} - \frac{a_1^*}{2sr^2} \right) \sin \theta, \\ L &= \ln \left(\frac{1}{2} \gamma sa \right). \end{aligned} \right\} \quad (37)$$

În domeniul D_3 vom avea reprezentările analoage cazului sferei,

$$\left. \begin{aligned} v_3 &= f_3(r) \cos \theta + f_3(r) \cos 2\theta + \dots, \\ v_3 &= g_3(r) \sin \theta + g_3(r) \sin 2\theta + \dots, \\ p_3 &= \mu c_1 r \cos \theta + \mu c_1^* r^2 \cos 2\theta + \dots, \end{aligned} \right\} \quad (38)$$

pe care introducându-le în ecuațiile de mișcare și în ecuația continuității găsim pentru f_3 și g_3 , singurele funcții ce ne vor interesa aici :

$$f_3 = E + \frac{c_1 r^2}{8}, \quad g_3 = - \left(E + \frac{3c_1}{8} r^2 \right). \quad (39)$$

Cum p_1 are expresia

$$p_1 = - \rho V_0 \left(a_0 \frac{\cos \theta}{r} - a_1 \frac{\cos^2 \theta}{r^2} + \dots \right), \quad (40)$$

iar F se reprezintă prin

$$F = (b_1 r + b_{-1} r^{-1}) \cos \theta + \dots, \quad (41)$$

introducînd (1) și (37) — (41) în (25) și (26), obținem următoarele ecuații pentru determinarea lui $a_0, a_0^*, b_1, b_{-1}, c_1, E$, și a combinației $a_1 - \frac{a_1^*}{2s} = G R_1^2$:

$$\left. \begin{aligned} - \frac{\rho V a_0}{R_1} &= \frac{b_1 R_1 + b_{-1} R_1^{-1}}{A + B \ln R_1}, \\ a_1 - \frac{a_0^*}{2s} &= 0, \\ V_1 - \frac{a_1^*}{2} (1-L) - G &= \frac{1}{\rho g} [(b_1 R_1 + b_{-1} R_1^{-1}) B R_1^{-1} - \\ &\quad - (A + B \ln R_1) (b_1 - b_{-1} R_1^{-2})], \\ G + V_1 + \frac{a_0^* L}{2} &= 0, \\ E + \frac{c_1 R_2^2}{8} &= \frac{1}{\rho g} [(b_1 R_2 + b_{-1} R_2^{-1}) B R_2^{-1} - \\ &\quad - (A + B \ln R_2) (b_1 - b_{-1} R_2^{-2})], \\ E + \frac{3c_1}{8} R_2^2 &= 0, \\ \mu c_1 R_2 &= \frac{b_1 R_2 + b_{-1} R_2^{-1}}{4 + B \ln R_2}. \end{aligned} \right\} \quad (42)$$

Găsim ușor, notînd

$$\left. \begin{aligned} S &= [B(1 - \ln R_1) - A] (\rho g R_2^2)^{-1} - s(1 - 2L) [\rho V_0 (A + B \ln R_1)]^{-1}, \\ T &= [B(1 + \ln R_2) + A] (\rho g R_2^2)^{-1} - s(1 - 2L) [\rho V_0 (A + B \ln R_{-1})]^{-1}, \\ W &= [B_1(1 - \ln R_1) - A] (\rho g R_2^2)^{-1} + [4\mu (A + B \ln R_2)]^{-1}, \\ Z &= [B_1(1 + \ln R_2) + A] (\rho g R_2^2)^{-1} + [4\mu (A + B \ln R_2)]^{-1}. \end{aligned} \right\} \quad (43)$$

$$\begin{aligned}
 a_0 &= \frac{2(W - q^2 - Z)}{\rho (A + B \ln R_1) (SZ - q^2 WT)}, \\
 a_0^* &= 2a_0 s, \\
 b_1 &= \frac{2V_0 Z}{R_1^2 (SZ - q^2 WT)}, \\
 b_{-1} &= - \frac{2V_0 W q^2}{SZ - q^2 WT}, \\
 c_1 &= \frac{2V_0 (Z R_2^2 - W)}{\mu (A + B \ln R_2) R_1^2 (SZ - q^2 WT)}, \\
 E &= - \frac{6 V_0 q^2 (Z R_1^2 - W)}{8\mu (A + B \ln R_2) (SZ - q^2 WT)}.
 \end{aligned} \tag{44}$$

Dacă facem $B = 0$, căpătăm cazul unui înveliș omogen caracterizat prin coeficientul de filtrație A^2 ; luând apoi și $A = 0$, avem cazul unui înveliș cilindric impermeabil, ce este echivalent, din punct de vedere hidromecanic, cu un cilindru circular impermeabil omogen ce are raza egală cu raza exterioară a învelișului. Găsim atunci

$$a_0 = \frac{4 \nu}{1 - 2 \ln \left(\frac{1}{2} \gamma sa \right)},$$

adică tocmai valoarea clasică ([4], p. 416).

6. Încheiere. Pentru cazurile sferei și cilindrului, am fi putut lua și alte exemple de medii armonice neomogene în locul celor exprimate prin primele două formule. Calculele, ce se pot conduce în același mod, vor fi însă mai complicate. Să observăm apoi că se pot obține niște rezultate mai generale dacă am fi folosit în locul condițiilor (9) și (12) condiția utilizată într-o lucrare anterioară [7]; în acest caz, exemplul pentru sferă, prima și a patra ecuație din (30) ar fi ușor modificate.

În fine, să mai menționăm posibilitatea de a obține niște formule de rezistență pentru cazul mediilor neomogene. Plecând de la ipotezele admise înainte [8],

$$\vec{R} = \iint_S (1-m) \Phi_n d\sigma - \iiint_V m \operatorname{grad} p d\tau. \tag{45}$$

Calculul lui $\vec{R}$ implică, pe lângă cunoașterea lui p și a lui Φ_n , cunoașterea lui m , atât în interiorul corpului, cât și pe suprafața sa. Pentru calculul efectiv a lui $\vec{R}$ va trebui să ne dăm pe m , sau să admitem o relație între m și k , acesta din urmă fiind presupusă a fi aproximat prin pătratul unei funcții armonice. Astfel de relații se găsesc de ex., în lucrările lui L. S. Leibenson [9], și ele sînt de forma $k = A \frac{m}{(1-m)}$, de forma $k = B \frac{m^3}{(1-m)^2}$, sau chiar de o formă mai complicată. Pentru cazul

cilindrilor sau sferelor poroase, pline sau cu cavități (învelișuri), când luăm pentru k expresii de forma (1) sau (2), pe S factorul $(1-m)$ din (45) va fi constant, și numai în integrala de volum va trebui să ținem seama de variabilitatea lui m cu poziția punctului din mediul poros.

Primit la redacție 1 iunie 1957

Catedra de hidromecanică
și elasticitate

BIBLIOGRAFIE

1. St. I. Gheorghită, *Miscarea lentă staționară a unui fluid viscos incompresibil în prezența unui înveliș poros sferic*, Analele Univ. „C.I. Parhon”, București, Seria Științelor Naturii, nr. 9, 1956, p. 39
2. Șt. I. Gheorghită, *Miscarea plană lentă a unui fluid viscos în prezența unui înveliș cilindric poros*, (sub tipar).
3. Șt. I. Gheorghită, *Miscări în medii poroase armonice neomogene*, (sub tipar).
4. N. E. Kocin, I. A. Kibel, N. V. Roze, *Teoreticeskaia ghidromekhanika* vol. II, ed. III, Moscova, 1948.
5. Șt. I. Gheorghită, *Generalizarea formulei lui Stokes*, Bul. Șt. Secția Mat. Fiz. tomul VII, nr. 3, 1955, p. 751.
6. Șt. I. Gheorghită, *Sur le mouvement lent d'un fluide visqueux dans la présence des corps poreux nonhomogènes*, Proc. of. the IX—th. Int. Congress of. Appl. Mech. 1956.
7. Șt. I. Gheorghită, *Asupra generalizării legii lui Stokes*, Com. Ac. R.P.R., tom. VI nr. 6, 1956, p. 736.
8. Șt. I. Gheorghită, *Acțiunea hidrodinamică exercitată asupra corpurilor poroase*, Bul. Șt. Secția Mat. Fiz. tom. VII, nr. 1, 1955, p. 149.
9. L. S. Leibenzon, *Sobranie trudov*, tom. II Moscova, 1953 p. 198.

МЕДЛЕННОЕ СТАЦИОНАРНОЕ ДВИЖЕНИЕ ВЯЗКИХ ЖИДКОСТЕЙ В ПРИСУТСТВИИ НЕКОТОРЫХ НЕОДНОРОДНЫХ ПОРИСТИХ ОБОЛОЧЕК

Напомним общую задачу стационарного движения вязкой жидкости в присутствии пористой неоднородной оболочки, автор записывает уравнения и граничные условия которым должны удовлетворять функции описывающие движение в случае гармонически неоднородной оболочки. В § 4 рассматривается случай сферической оболочки, когда принимается для k особое выражение (2), а в § 5 случай цилиндрической оболочки когда k имеет выражение (1), причем в обоих случаях движение медленное, и на больших расстояниях движение жидкости поступательное со скоростью $\vec{V}_0$, параллельной Ох. В заключение отмечается некоторые возможности обобщения здесь полученных результатов и в некоторых предыдущих работах.

LE MOUVEMENT LENT STATIONNAIRE DES FLUIDES VISQUEUX DANS LA PRÉSENCE DE QUELQUES ENVELOPPES POREUSES NONHOMOGÈNES

Résumé

On rappelle le problème général du mouvement stationnaire d'un fluide visqueux dans la présence d'une enveloppe poreuse nonhomogène, et puis on écrit les équations et les conditions aux limites auxquelles doivent satisfaire les fonctions qui décrivent le mouvement dans le cas d'une enveloppe harmoniquement nonhomogène. Dans le § 4 on traite le cas de l'enveloppe sphérique quand on prend pour k l'expression particulière (2) et dans le § 5 le cas de l'enveloppe cylindrique quand k a l'expression (1), dans les deux cas le mouvement étant lent, et aux grandes distances le fluide animé d'un mouvement de translation avec la vitesse, $\vec{V}_0$, parallèle à Ох. Dans la conclusion, on mentionne quelques possibilités de généralisation des résultats obtenus ici et dans quelques travaux antérieurs.

ASUPRA POZIȚIEI AXEI NEUTRE LA GRINZILE PEREȚI CONTINUE

PETRE P. TEODORESCU

1. În cele ce urmează ne vom referi la grinzile pereți continue pe mai multe reazeme, încărcate la fel pe fiecare deschidere. În acest caz se poate admite că numărul reazemelor este infinit; deci, din punctul de vedere al teoriei elasticității, problema devine identică cu cea a unei benzi (grindă perete de înălțime finită), acționată de sarcini periodice pe cele două laturi sau cu cea a unui semiplan elastic (grindă perete de înălțime infinită) încărcat cu o sarcină periodică pe linia de separație; în ultimul caz, raportul dintre înălțimea și deschiderea grinzii este supraunitar iar încărcarea de la partea superioară este uniform distribuită.

Aceste elemente de construcție au fost studiate, mai ales de la începutul acestui secol, de mulți cercetători. Problema a fost pusă la punct de către Fr. Dischinger [1] în 1932 cu ajutorul dezvoltărilor în serie simplă Fourier; se întabulează unele funcții, în cazuri particulare de încărcare mai importante, ceea ce simplifică în mod considerabil calculul. Astfel s-a rezolvat problema grinzii perete cu condiții în eforturi pe contur. Pe laturile de sus și de jos s-au pus condiții exacte (în fiecare punct); pe laturile din dreapta și din stânga s-au pus condiții globale de echilibru (echilibru pe panou pentru a obține o funcție Airy univoc determinată).

2. Lucrările menționate nu țin seama însă de faptul că, pe lângă condițiile în eforturi pe contur, trebuie să îndeplinească și anumite condiții în deplasări, cel puțin în punctele teoretice de reazem. Aceste condiții, care exprimă faptul că punctele de reazem ale grinzii nu suferă deplasări în lungul ei, corespund la o împiedicare a deformației laterale a grinzii și introduc eforturi unitare normale suplimentare de compresiune, uniform distribuite pe înălțimea ei. Aceste eforturi unitare fac ca axa neutră să se deplaseze pe secțiune.

Numai în unele studii ale lui Ruppeneit [3], [4] am găsit puse asemenea condiții în cazul unei stări de deformare plană. Am menționat și noi acest lucru într-o lucrare anterioară [5]. Acum vom căuta să arătăm influența punerii corecte a condițiilor pe contur asupra stării de tensiune și asupra stării de deformare a grinzii perete continue.

3. Considerăm întâi cazul unei grinzii perete de înălțime infinită, acționată de o sarcină normală periodică, de perioadă $L_x = 2a$, pe latura de jos (fig. 1)

$$p(x) = b_0 + \sum_n b_n \cos \gamma_n x, \quad (1)$$

unde

$$\gamma_n = \frac{n\pi}{a} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (2)$$

iar b_0 este încărcarea medie pe lungimea unui panou.

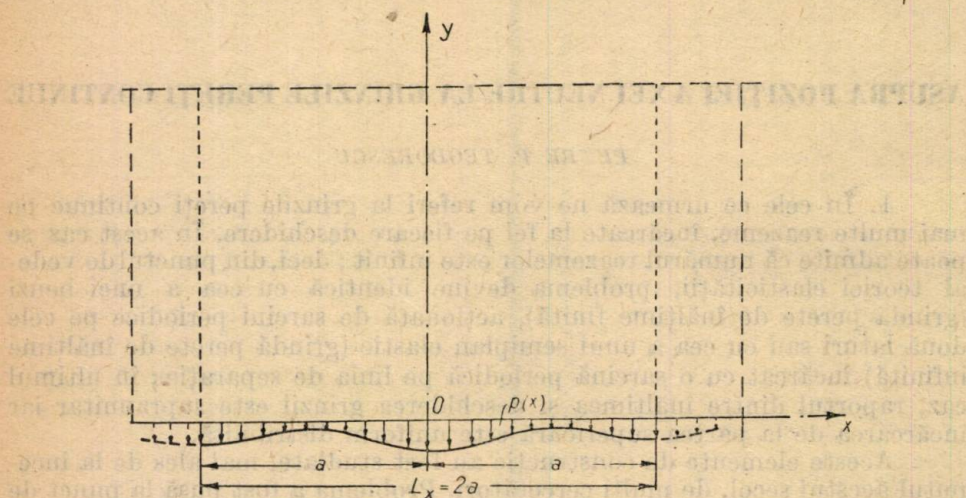


Fig. 1

Condițiile la limită care se pun pentru eforturi unitare vor fi

$$\begin{aligned} y = 0 : & \quad \sigma_y = p(x); \quad \tau_{yx} = 0, \\ y \rightarrow \infty : & \quad \sigma_y = \text{finit}; \quad \tau_{yx} = \text{finit}. \end{aligned} \quad (3)$$

În afară de acestea vom pune condiții și pentru $x = \pm a; \pm 3a; \dots$ și anume

$$\tau_{xy} = 0; \quad \bar{N}_x = N_x; \quad \bar{M}_x = M_x, \quad (4)$$

unde

$$\begin{aligned} \bar{N}_x &= \int_0^\infty \sigma_x(a, y) dy; & N_x &= \int_0^\infty \sigma_x(-a, y) dy, \\ \bar{M}_x &= - \int_0^\infty \sigma_x(a, y) y dy; & M_x &= - \int_0^\infty \sigma_x(-a, y) y dy \end{aligned} \quad (5)$$

sînt eforturi totale pe secțiune. În felul acesta va exista un echilibru global pe panouri.

Folosind pentru această stare de tensiune plană o dezvoltare de calcul dată în diverse lucrări, de pildă în tratatul [2] al lui K. G i r k m a n n, găsim o funcție a eforturilor de forma

$$F(x, y) = \frac{b_0}{2} x^2 - \sum_n \frac{b_n}{\gamma_n^2} (1 + \gamma_n y) e^{-\gamma_n y} \cos \gamma_n x \quad (6)$$

și eforturile unitare

$$\begin{aligned}\sigma_x &= \sum_n b_n (1 - \gamma_n y) e^{-\gamma_n y} \cos \gamma_n x, \\ \sigma_y &= b_0 + \sum_n b_n (1 + \gamma_n y) e^{-\gamma_n y} \cos \gamma_n x, \\ \tau_{xy} &= \sum_n b_n \gamma_n y e^{-\gamma_n y} \sin \gamma_n x,\end{aligned}\quad (7)$$

Toate condițiile (3) și (4) sînt îndeplinite.

Folosind legea lui H o k e, care leagă eforturile unitare de deformații specifice, și ecuațiile lui C a u c h y, care leagă deformațiile specifice de deplasări, putem exprima pe acestea din urmă sub forma

$$\begin{aligned}E [u - (-\omega_0 y + u_0)] &= -\mu b_0 x + \sum_n \frac{b_n}{\gamma_n} [1 - \mu - (1 + \mu) \gamma_n y] e^{-\gamma_n y} \sin \gamma_n x, \\ E [v - (-\omega_0 x + v_0)] &= b_0 y - \sum_n \frac{b_n}{\gamma_n} [2 + (1 + \mu) \gamma_n y] e^{-\gamma_n y} \cos \gamma_n x,\end{aligned}\quad (8)$$

unde E este modulul de elasticitate longitudinală, μ este coeficientul Poisson iar $u_0, v_0; \omega_0$ sînt deplasările, respectiv rotirea corpului considerat ca un rigid.

Din motive de simetrie (deci paritate în raport cu x și y a funcțiilor u și v) vom avea

$$u_0 = \omega_0 = 0. \quad (9)$$

Se observă că pentru $x \rightarrow \infty$ avem și $u \rightarrow \infty$, ceea ce nu se poate admite, deoarece ar însemna că grinda se poate deplasa de pe reazem pe orizontală; mai mult, ar însemna că fenomenul fizic depinde de sistemul de axe de coordonate ales, ceea ce iar nu se poate admite — deoarece punctul 0 nu este un punct privilegiat.

Pe de altă parte, orice secțiune de reazem $x = \pm a; \pm 3a; \dots$ poate fi considerată ca plan de simetrie pentru întreaga grindă. Pentru a putea pune condiția că în aceste secțiuni deplasarea u este nulă, vom adăoga o funcție a eforturilor de forma

$$F(x, y) = \mu \frac{b_0}{2} y^2, \quad (10)$$

care ne dă eforturile unitare

$$\sigma_x = \mu b_0; \quad \sigma_y = 0; \quad \tau_{xy} = 0, \quad (11)$$

ce verifică condițiile (3) și (4), precum și deplasările

$$Eu = \mu b_0 x; \quad Ev = -\mu^2 b_0 y. \quad (12)$$

În felul acesta obținem expresia finală a componentelor deplasării

$$\begin{aligned}Eu &= \sum_n \frac{b_n}{\gamma_n} [1 - \mu - (1 + \mu) \gamma_n y] e^{-\gamma_n y} \sin \gamma_n x, \\ E(v - v_0) &= (1 - \mu^2) b_0 y - \sum_n \frac{b_n}{\gamma_n} [2 + (1 + \mu) \gamma_n y] e^{-\gamma_n y} \cos \gamma_n x.\end{aligned}\quad (13)$$

Se observă că $v \rightarrow \infty$ pentru $y \rightarrow \infty$, ceea ce este explicabil, deoarece un panou de înălțime infinită este un caz limită al unui panou de înălțime

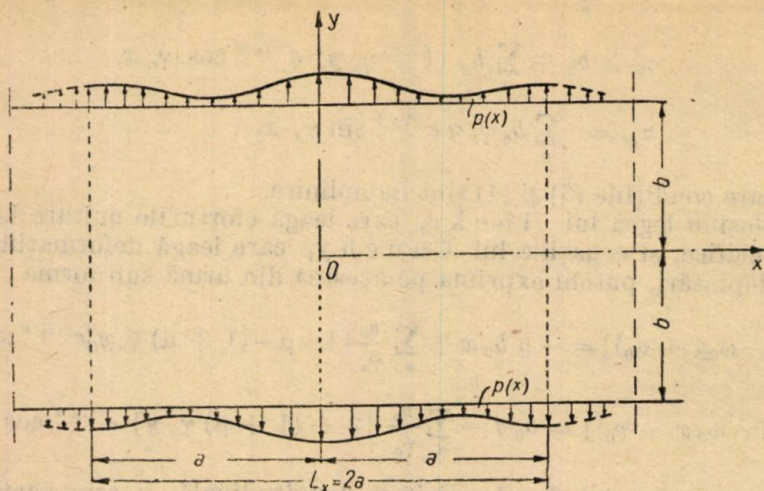


Fig. 2

finită, pentru care deplasarea v crește odată cu înălțimea iar materialul este considerat perfect elastic.

Punând condiția ca în punctele de reazem $y = 0$; $x = \pm a$; $\pm 3a$; $\dots$ să avem $v = 0$, se găsește

$$Ev_0 = \frac{2a}{\pi} \sum_n (-1)^n \frac{b_n}{n}. \quad (14)$$

Datorită faptului că împiedicăm deformația în lungul grinzii, apare un efort unitar suplimentar σ_x , dat de (11). Ținând seamă de (7), efortul unitar normal de încovoiere σ_x va căpăta forma

$$\sigma_x = \mu b_0 + \sum_n b_n (1 - \gamma_n y) e^{-\gamma_n y} \cos \gamma_n x. \quad (15)$$

Datorită efortului unitar normal μb_0 , care este uniform distribuit, poziția axei neutre se va deplasa pe înălțimea secțiunii. De asemenea pe latura de jos a grinzii perete efortul unitar normal va fi

$$\sigma_x(x, 0) = p(x) - (1 - \mu) b_0. \quad (16)$$

4. Vom studia și cazul unei grinzi perete de înălțime finită $2b$, încărcată cu o sarcină normală periodică, simetrică în raport cu ambele axe de coordonate (fig. 2)

$$p(x) = b_0 + \sum_n b_n \cos \gamma_n x. \quad (17)$$

Punem condițiile la limită

$$y = \pm b : \sigma_y = p(x); \tau_{yx} = 0. \quad (18)$$

Pe secțiunile $x = \pm a; \pm 3a; \dots$ se pun condițiile

$$\tau_{xy} = 0; \quad \bar{N}_x = N_x; \quad \bar{M}_x = M_x, \quad (19)$$

unde

$$\begin{aligned} \bar{N}_x &= \int_{-b}^b \sigma_x(a, y) dy; \quad N_x = \int_{-b}^b \sigma_x(-a, y) dy, \\ \bar{M}_x &= - \int_{-b}^b \sigma_x(a, y) y dy; \quad M_x = - \int_{-b}^b \sigma_x(-a, y) y dy, \end{aligned} \quad (20)$$

ceea ce asigură echilibrul global pe panou.

Pe considerente analoage cu cele expuse anterior, mai punem condițiile

$$x = \pm a; \pm 3a; \dots : u = 0 \quad (21)$$

Găsim în acest caz eforturile unitare

$$\begin{aligned} \sigma_x &= \mu b_0 + \sum_n b_n \frac{(1 - \gamma_n b \operatorname{cth} \gamma_n b) \operatorname{ch} \gamma_n y + \gamma_n y \operatorname{sh} \gamma_n y}{\operatorname{ch} \gamma_n b + \frac{\gamma_n b}{\operatorname{sh} \gamma_n b}} \cos \gamma_n x, \\ \sigma_y &= b_0 + \sum_n b_n \frac{(1 + \gamma_n b \operatorname{cth} \gamma_n b) \operatorname{ch} \gamma_n y - \gamma_n y \operatorname{sh} \gamma_n y}{\operatorname{ch} \gamma_n b + \frac{\gamma_n b}{\operatorname{sh} \gamma_n b}} \cos \gamma_n x, \\ \tau_{xy} &= - \sum_n b_n \frac{\gamma_n b \operatorname{cth} \gamma_n b \operatorname{sh} \gamma_n y - \gamma_n y \operatorname{ch} \gamma_n y}{\operatorname{ch} \gamma_n b + \frac{\gamma_n b}{\operatorname{sh} \gamma_n b}} \sin \gamma_n x. \end{aligned} \quad (22)$$

Iar pentru $y = \pm b$ obținem

$$\sigma_x(x, \pm b) = p(x) - (1 - \mu) b_0 - \sum_n b_n \frac{4 \gamma_n b}{\operatorname{sh} 2 \gamma_n b + 2 \gamma_n b} \cos \gamma_n x. \quad (23)$$

De asemenea putem calcula componentele deplasării

$$\begin{aligned} Eu &= \sum_n \frac{b_n}{\gamma_n} \frac{[1 - \mu - (1 + \mu) \gamma_n b \operatorname{cth} \gamma_n b] \operatorname{ch} \gamma_n y + (1 + \mu) \gamma_n y \operatorname{sh} \gamma_n y}{\operatorname{ch} \gamma_n b + \frac{\gamma_n b}{\operatorname{sh} \gamma_n b}} \sin \gamma_n x, \\ Ev &= (1 - \mu^2) b_0 y + \sum_n \frac{b_n}{\gamma_n} \frac{[2 + (1 + \mu) \gamma_n b \operatorname{cth} \gamma_n b] \operatorname{sh} \gamma_n y - (1 + \mu) \gamma_n y \operatorname{ch} \gamma_n y}{\operatorname{ch} \gamma_n b + \frac{\gamma_n b}{\operatorname{sh} \gamma_n b}} \cos \gamma_n x, \end{aligned} \quad (24)$$

care corespund la condiția (21). Pentru ca deplasarea v să se anuleze în punctele $x = \pm a; \pm 3a; \dots; y = 0$, adăugăm o deplasare suplimentară

$$Ev_0 = (1 - \mu^2) b b_0 + 2 \sum_n (-1)^n \frac{b_n}{\gamma_n \operatorname{cth} \gamma_n b + \frac{\gamma_n b}{\operatorname{sh}^2 \gamma_n b}}. \quad (25)$$

În felul acesta deplasările v nu mai sînt simetrice în raport cu axa Ox deoarece nu există simetrie de rezemare.

Trebuie să menționăm că efortul unitar μb_0 care apare în expresia lui σ_x corectează rezultatele cunoscute.

5. Pentru a ne putea da seama de influența acestei corecții, vom considera o grindă perete de înălțime finită, încărcată cu o sarcină uniform

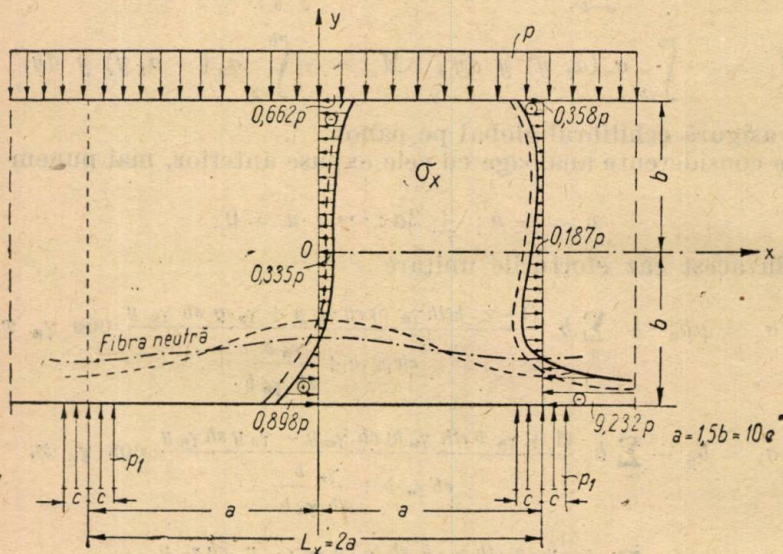


Fig. 3

distribuită la partea superioară și rezemată pe reazeme de lățime $2c$ pe latura de jos (fig. 3). Intensitatea reacțiunii uniforme distribuită pe lățimea reazemului va fi

$$p_1 = p \frac{a}{c}, \quad (26)$$

Ținînd seama de proprietățile de simetrie în raport cu axa Ox , acest caz se descompune în două cazuri de încărcare: unul simetric (studiat la punctul 4) și altul antisimetric (care nu introduce niciun efort σ_x suplimentar) în raport cu această axă.

Folosind rezultatele de mai sus și altele cunoscute, date de pildă în [2], putem scrie efortul unitar normal de încovoiere σ_x sub forma

$$\begin{aligned} \sigma_x = \mu b_0 + \frac{1}{2} \sum_n b_n \frac{(1 - \gamma_n b \operatorname{cth} \gamma_n b) \operatorname{ch} \gamma_n y + \gamma_n y \operatorname{sh} \gamma_n y}{\operatorname{ch} \gamma_n b + \frac{\gamma_n b}{\operatorname{sh} \gamma_n b}} \cos \gamma_n x - \\ - \frac{1}{2} \sum_n b_n \frac{(1 - \gamma_n b \operatorname{th} \gamma_n b) \operatorname{sh} \gamma_n y + \gamma_n y \operatorname{ch} \gamma_n y}{\operatorname{sh} \gamma_n b - \frac{\gamma_n b}{\operatorname{ch} \gamma_n b}} \cos \gamma_n x. \end{aligned} \quad (27)$$

În dreptul fibrei neutre ($y = 0$), acesta devine

$$\sigma_x = \mu b_0 + \frac{1}{2} \sum_n b_n \frac{1 - \gamma_n b \operatorname{cth} \gamma_n b}{\operatorname{ch} \gamma_n b + \frac{\gamma_n b}{\operatorname{sh} \gamma_n b}} \cos \gamma_n x \quad (28)$$

iar pe contur

$$\sigma_x(x, b) = \mu b_0 - \sum_n b_n \frac{4 \gamma_n b}{\operatorname{sh} 2 \gamma_n b - \frac{(2 \gamma_n b)^2}{\operatorname{sh} 2 \gamma_n b}} \cos \gamma_n x, \quad (29)$$

$$\sigma_x(x, -b) = p(x) - (1 - \mu) b_0 + 2 \sum_n b_n \frac{(2 \gamma_n b)^2}{\operatorname{sh}^2 2 \gamma_n b - (2 \gamma_n b)^2} \cos \gamma_n x,$$

unde încărcarea datorită rezemării pe latura de jos este

$$p(x) = b_0 + \sum_n b_n \cos \gamma_n x \quad (30)$$

cu

$$b_0 = p; \quad b_n = -\frac{2 p a}{\pi c} (-1)^n \frac{1}{n} \sin \gamma_n c. \quad (31)$$

Pentru o lățime obișnuită de reazem ($c/a = 1/10$) și diverse rapoarte a/b se obțin în mijlocul deschiderii ($x = 0$) și în axul reazemului ($x = \pm a$) valori numerice pentru σ_x/p (fără influența corecției μb_0) date în tabela 1.

Tabela 1

Secțiune a/b	$x=0$			$x=\pm a$		
	2,0	1,5	1,0	2,0	1,5	1,0
1,00	-1,065	-0,495	-0,092	1,250	0,525	0,092
0,75	-0,658	-0,286	-0,047	0,760	0,287	0,047
0,50	-0,417	-0,204	-0,064	0,542	0,244	0,064
0,25	-0,249	-0,188	-0,103	0,463	0,271	0,113
0,00	-0,095	-0,168	-0,162	0,464	0,354	0,199
-0,25	0,105	-0,083	-0,192	0,486	0,456	0,317
-0,50	0,382	0,139	-0,106	0,394	0,533	0,476
-0,75	0,783	0,523	0,272	-0,445	0,156	0,483
-1,00	1,313	1,065	1,002	-9,317	-9,065	-9,002

Pentru o grindă perete de beton armat ($\mu = 1/6 = 0,167$) va trebui să adăugăm o corecție egală cu

$$\sigma_x = \mu b_0 = -0,167 p \quad (32)$$

care observăm că va schimba poziția axei neutre (pentru care $\sigma_x = 0$ pe înălțimea secțiunii și va modifica mărimea eforturilor unitare.

În fig. 3 arătăm diagramele eforturilor unitare σ_x așa cum sînt date de tabela 1 (linie punctată) și diagramele eforturilor unitare σ corectate (linie plină) pentru raportul $a/b = 1,5$. Se vede de asemenea și forma pe care o ia fibra neutră în lungul grinzii (se apropie mai mult de o linie dreaptă).

Astfel în secțiunea $x = 0$ axa neutră nu va fi mai dată de $-0,50 < y/b < -0,25$ ci de $-0,75 < y/b < -0,50$, deci va trece în sfertul de jos al grinzii perete. De asemenea în secțiunile $x = \pm a$ axa neutră nu va mai fi cuprinsă în optima de jos a grinzii perete ($y/b < -0,75$) ci se va urca, astfel că va fi dată de $-0,75 < y/b < -0,50$.

Considerații analoage se pot face și pentru celelalte rapoarte a/b .

6. În concluzie, ținând seama de faptul că deformarea laterală este împiedicată la grinzile pereți pe mai multe reazeme, apare un efort suplimentar σ_x care face în general ca axa neutră să coboare în mijlocul deschiderilor și să urce pe reazem cu cca 1/10 din înălțimea grinzii; fibra neutră se deformează în consecință, apropiindu-se de o linie dreaptă.

Eforturile unitare normale σ_x sînt modificate, cele de întindere micșorîndu-se iar cele de compresiune mărirîndu-se. Corecția care se face nu depinde de raportul a/b dintre deschiderea și înălțimea grinzii, nici de modul de încărcare, ci numai de intensitatea medie a încărcării pe o latură, pe lungimea unui panou, și de materialul din care este alcătuită grinda (coeficientul μ al lui Poisson). Dacă încărcarea se echilibrează pe o latură, corecția este egală cu zero.

În cazul grinzilor de beton armat considerate mai sus, corecția este favorabilă, betonul fiind un material care lucrează mult mai bine la compresiune decît la întindere. La grinzile pereți continue metalice trebuie să se țină seama de această corecție, mai ales din punct de vedere al pericolului de pierdere a stabilității elastice (voalare).

7. Problema se pune analog în cazul semispațiului elastic și al plăcii plane groase acționată de o sarcină periodică pe două direcții. Pentru semispațiul elastic problema a fost rezolvată de noi într-o lucrare anterioară [6].

Primit la redacție la 8 mai 1957.

Catedra de hidrodinamică și elasticitate
Facultatea de matematică și fizică

BIBLIOGRAFIE

1. Fr. Dischinger, *Beitrag zur Theorie der Halbscheibe und des wandartigen Balkens*, Abh. — Intern. Ver. für Brückenbau u. Hochbau, B. I., p. 69, 1932.
2. K. Girkmann, *Flächentragwerke*, Wien, 1946—48—54—56.
3. K. V. Ruppeneit, *Proverka procinosti potolocin kamer*, Izv. Akad. Nauk S.S.S.R. O.T.N., nr. 4, p. 579, 1951.
4. * * * *Nekotore voprosi mehaniki gornih porod*, Uglehizdat, Moscova, 1954.
5. P. P. Teodorescu, *Calculul grinzilor pereți cu o singură deschidere în caz general de reazemare și încărcare*, Edit. Min. Înv., București, 1955.
6. * * * *Asupra calculului semispațiului elastic sub acțiunea unor sarcini periodice pe două direcții*, Studii și cerc. de mec. apl., an VIII, nr. 3, 1957.

О ПОЛОЖЕНИИ НЕЙТРАЛЬНОЙ ОСИ НЕРАЗРЕЗНЫХ СТЕН-БАЛОК

Автор указывает, что в классических исследованиях (1) и последующих работах (2) не учитывается то, что в полосе или упругой полуплоскости, подверженной периодическим нагрузкам, деформация в направлении оси балки стеснена. Таким образом, появляется дополнительное единичное усилие σ_x равномерно распределенное по высоте балки. Это единичное усилие не зависит от отношения двух размеров a/b и от нагружения, оно зависит только от средней нагрузки по одной стороне, вдоль одного периода, а также от материала из которого изготовляется балка (коэффициента Пуассона μ .)

Это дополнительное единичное усилие изменяет положение σ_x нейтральной оси, опуская ее по середине пролета и поднимая ее на упоре. Таким образом, нейтральное волокно изменяется, приближаясь к прямой линии.

Эти задачи исследуются при помощи некоторых частных случаев (стены-балки бесконечной и конечной высоты) и приводится численный пример из которого можно сделать практические выводы.

SUR LA POSITION DE L'AXE NEUTRE AUX POUTRES-PAROIS CONTINUES

Résumé

L'Auteur relève que dans les études classiques [1] et dans les traités ultérieurs [2] on ne tient pas compte du fait que pour la bande ou le demi-plan élastique, actionnés par des charges périodiques, la déformation dans la direction de l'axe de la poutre est empêchée. C'est ainsi qu'apparaît une tension supplémentaire σ_x , uniformément distribuée sur la hauteur de la poutre. Cette tension est indépendante du rapport entre les deux dimensions (a/b) et du chargement; elle ne dépend que de la charge moyenne sur un côté, au long d'une période, et du matériel dont est confectionnée la poutre (coefficient μ de Poisson).

Cette tension supplémentaire σ_x modifie la position de l'axe neutre, en l'abaissant au milieu de l'ouverture et en la haussant sur l'appui. C'est ainsi que la fibre neutre se modifie, en s'approchant d'une ligne droite.

On discute ces problèmes à l'aide de quelques cas particuliers (poutres-parois à hauteur infinie et à hauteur finie) et on donne un exemple numérique d'où l'on peut tirer des conclusions pratiques.

CONSIDERAȚII ÎN LEGĂTURĂ CU APLICAREA METODELOR ELEMENTARE DE CALCUL ÎN PROBLEMA PLANĂ A TEORIEI ELASTICITĂȚII

PETRE P. TEODORESCU

1. În cele ce urmează ne vom referi în special la o stare de tensiune plană, cu toate că rezultatele obținute se pot aplica și în cazul unei stări de deformare plană; în speță ne vom referi la cazul grinzilor pereți — plăci plane acționate de sarcini paralele cu planul lor median, ce se consideră că acționează în acest plan.

Pentru a fixa ideile vom considera cazul grinzilor de contur drept-unghiular, rezultatele obținute putându-se aplica însă și în alte cazuri.

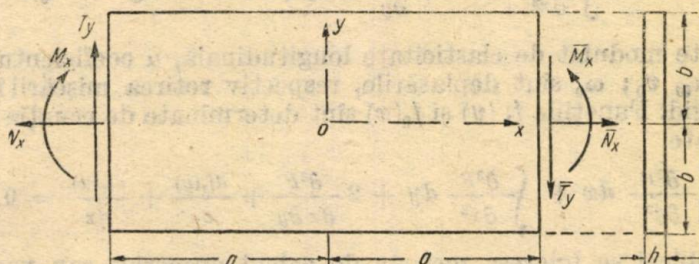


Fig. 1

Dacă cele două dimensiuni ale unei grinzi sînt $2a$ și $2b$ (fig. 1), vom considera raportul laturilor $\lambda = a/b$. În cazul grinzilor pereți avem, în mod obișnuit, $0,5 \leq \lambda \leq 2$. Dacă $\lambda > 2$ avem de-a face cu grinda dreaptă obișnuită. Dacă $\lambda < 0,5$ grinda se comportă tot ca un perete în care însă influența încovoierii devine neglijabilă în raport cu influența forței tăietoare, dar rigiditatea grinzii devine proporțională numai cu aria secțiunii transversale, după cum am arătat în [11].

În cazul grinzii perete obișnuite nu putem folosi în general metode elementare de calcul ci numai un calcul mai exact, ca cel indicat în [8], [12] și [13]. În cazul grinzii drepte obișnuite se pot folosi cu succes semenea metode.

Admitem că grinda are o grosime constantă $h \ll a, b$, sarcinile exterioare rămînînd sub o anumită valoare critică, astfel încît să nu se producă deformări în afara planului median. Rezultatele obținute se pot extinde calitativ și la cazul grinzilor drepte de secțiune oarecare (cu excepția grinzilor cu pereți subțiri).

Grinda dreaptă considerată este supusă la o stare de tensiune plană; de aceea, din punctul de vedere al Teoriei elasticității, studiul se reduce la rezolvarea problemei plane a elasticității pentru un contur dreptunghiular, cu anumite condiții pe contur date. Din punct de vedere matematic (în lipsa forțelor masice) problema se reduce la determinarea unei funcții biarmonice, care verifică anumite condiții date pe un contur dreptunghiular. Modul de rezolvare al problemei în cazul unor forțe masice oarecare a fost indicat într-o comunicare anterioară [9], [10].

2. Eforturile unitare vor fi date de [1], [2]

$$\sigma_x = \frac{\partial^2 F}{\partial y^2}; \quad \sigma_y = \frac{\partial^2 F}{\partial x^2}; \quad \tau_{xy} = -\frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y}, \quad (1)$$

funcția $F(x, y)$ trebuind să verifice ecuația

$$\Delta \Delta F = \frac{\partial^4 F}{\partial x^4} + 2 \frac{\partial^4 F}{\partial x^2 \partial y^2} + \frac{\partial^4 F}{\partial y^4} = 0. \quad (2)$$

Deplasările vor fi date de

$$\begin{aligned} Eu &= \int \frac{\partial^2 F}{\partial y^2} dx - \mu \frac{\partial F}{\partial x} + f_1(y) + E(-\omega_0 y + u_0), \\ Ev &= \int \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} dy - \mu \frac{\partial F}{\partial y} + f_2(x) + E(\omega_0 x + v_0), \end{aligned} \quad (3)$$

unde E este modulul de elasticitate longitudinală, μ coeficientul lui Poisson, iar u_0, v_0 ; ω_0 sînt deplasările, respectiv rotirea mișcării în plan ca un corp rigid. Funcțiile $f_1(y)$ și $f_2(x)$ sînt determinate de ecuația cu variabile separate

$$\int \frac{\partial^3 F}{\partial y^3} dx + \int \frac{\partial^3 F}{\partial x^3} dy + 2 \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} + \frac{df_1(y)}{dy} + \frac{df_2(x)}{dx} = 0. \quad (4)$$

De obicei se folosesc metode de calcul numerice sau variaționale. Alte metode de calcul aproximativ — care se pot folosi cu succes în unele cazuri — sînt metodele elementare.

Prin metode elementare se înțeleg de obicei acele metode care se bazează pe folosirea polinoamelor biarmonice. Afară de cîteva cazuri particulare, utilizarea polinoamelor biarmonice ne conduce la soluții aproximative, acceptabile din punct de vedere tehnic pentru anumite rapoarte între dimensiunile grinzii pîrete.

Asemenea soluții au fost date de Mesnager [7] și A. Timpe [15], în jurul lui 1900. Mai tîrziu au dat alte soluții R. Gran Olsson [6], I. I. Goldenblat [5] și G. Worch [16]. La noi a fost considerat un caz de încărcare al unei console cu o forță masică distribuită trapezoidal, de către Al. Cișmigiu [3]; deasemenea am prezentat și noi cîteva soluții de acest gen [14].

În lucrarea [11] am făcut un studiu general al polinoamelor biarmonice în două variabile, după proprietățile de paritate și imparitate pe care le au față de x și y ; am dat forma generală a acestor polinoame precum și multe exemple de calcul. Un studiu dezvoltat al acestor polinoame se găsește și în cartea lui K. Z weiling [17].

Dar toate studiile făcute pînă în prezent se referă la încărcări ale grinzii care se reprezintă printr-o funcție continuă și cu derivata continuă (sarcină uniform distribuită, distribuită liniar, parabolic, etc.). În cele ce urmează vom arăta cum se pot folosi aceste rezultate, cu aceeași aproximație, și în cazul unor încărcări discontinue sau cu tangenta discontinuă

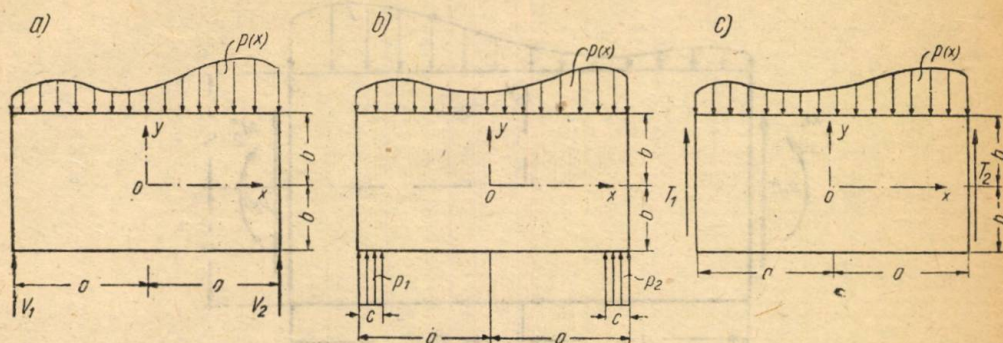


Fig. 2

(sarcini concentrate, distribuite triunghiular, etc.). Nu am întîlnit nicăieri folosirea metodelor elementare de calcul pentru aceste cazuri.

3. Pentru aceasta vom considera grinda din fig. 1, luînd ca axe de coordonate axele de simetrie geometrică. Ne vom referi numai la grinzi simplu rezemate, deaceia una din axele de simetrie geometrică va fi și axă de simetrie mecanică (din punctul de vedere al modului de rezemare).

Pentru eforturile unitare se folosesc convențiile de semne obișnuite din Teoria elasticității. Pentru eforturile totale (forțe axiale, forțe tăietoare, moment încovoietor) se folosesc convențiile de semne din Rezistența materialelor (fig. 1). Avem astfel

$$\overline{N}_x = \int_{-b}^b \sigma_x(a, y) dy; \quad \overline{T}_y = - \int_{-b}^b \tau_{xy}(a, y) dy; \quad \overline{M}_x = - \int_{-b}^b \sigma_x(a, y) y dy \quad (5)$$

și analog pentru N_x , T_y , M_x .

Putem realiza simpla rezemare în mai multe feluri: o rezemare punctuală (fig. 2a), reazeme late (fig. 2b) sau o rezemare în care sarcinile se transmit prin frecare laterală (fig. 2c). Alte cazuri în care se fac rigidizări la capete (fig. 3) intră în domeniul grinzilor încastrate, din punctul de vedere al calculului.

Dacă folosim principiul lui B. de St. Venant în legătură cu modul de aplicare al reacțiunilor în dreptul reazemelor, putem calcula grinda din fig. 2a ca și pe cea din fig. 2c (aducem reacțiunea la interpretarea ei de forță tăietoare). În ceea ce privește cazul din fig. 2b, calculăm

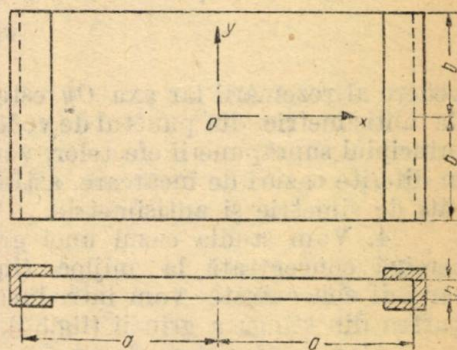


Fig. 3

eforturile totale în secțiunile $x = \pm (a-c)$ și reducem problema (fig. 4) la cea din fig. 2c, deschiderea grinzii fiind însă $2(a-c)$; la aceasta mai adăugăm și influența unei încovoieri simple dată de momentul $M_1^0 = M_2^0$, problemă a cărei soluție este cunoscută și care se poate rezolva exact

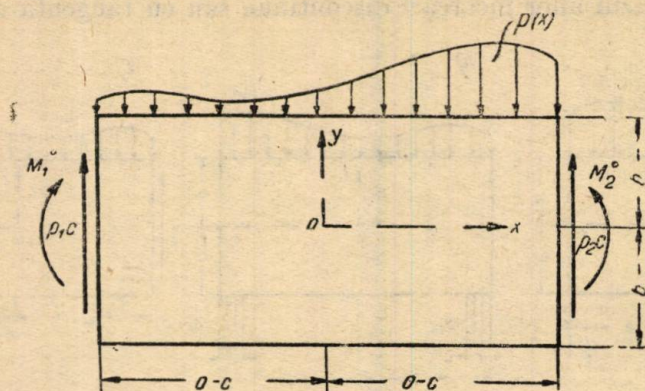


Fig. 4

(Dacă $M_1^0 \neq M_2^0$, cînd sarcina $p(x)$ nu este distribuit simetric în raport cu axa Oy , se face calculul împreună cu aceste momente).

În definitiv vom putea lua în discuție numai cazul din fig. 2c. Observăm că axa Ox este axă de simetrie geometrică și din punctul de

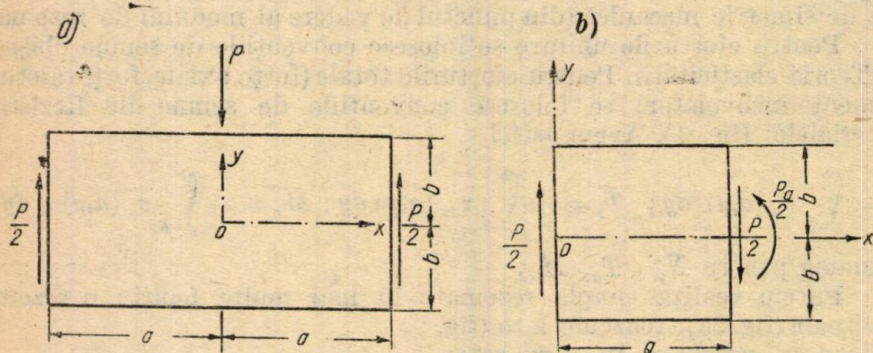


Fig. 5

vedere al rezemării iar axa Oy este axă de simetrie geometrică și axă de antisimetrie din punctul de vedere al modului de rezemare. Folosind principiul suprapunerii efectelor, vom descopune încărcarea grinzii noastre în diferite cazuri de încărcare, astfel încît să putem folosi aceste proprietăți de simetrie și antisimetrie.

4. Vom studia cazul unei grinzi simplu rezemate, acționată de o sarcină concentrată la mijloc (fig.5a). Făcînd o secțiune în dreptul sarcinii concentrate, vom introduce eforturile pe secțiune și vom studia partea din stînga a grinzii (fig.5b).

Alegem un sistem de axe de coordonate cît mai convenabil pentru calcul (cel din fig.). În felul acesta încărcarea este antisimetrică în raport

cu axa Ox ; vom considera deasemenea o antisimetrie în raport cu axa Oy — aceasta va face ca pentru $x = 0$ să avem eforturile unitare normale $\sigma_x = 0$, ceea ce corespunde cu condițiile pe contur. Putem folosi astfel o funcție a eforturilor impară în raport cu ambele variabile. Luând această funcție sub formă polinomială, polinomul respectiv va trebui să fie de grad cu șopt.

Deoarece un polinom de gradul al doilea nu poate rezolva problema (se știe că ne-ar conduce la cazul unei forfecări simple) vom alege o sumă între un polinom de gradul al patrulea și un polinom de gradul al doilea, de forma :

$$F(x, y) = Ax^3y + Bxy^3 + Cxy. \quad (6)$$

Rezultă eforturile unitare

$$\begin{aligned} \sigma_x &= 6Bxy, \\ \sigma_y &= 6Axy, \\ \tau_{xy} &= -3Ax^2 - 3By^2 - C. \end{aligned} \quad (7)$$

Punem condițiile pe contur (fig. 5 b)

$$\begin{aligned} x = 0 : N_x &= 0; \quad T_y = \frac{P}{2}; \quad M_x = 0, \\ x = a : \bar{N}_x &= 0; \quad \bar{T}_y = \frac{P}{2}; \quad \bar{M}_x = \frac{Pa}{2}, \\ y = \pm b : \sigma_y &= 0; \quad \tau_{yx} = 0. \end{aligned} \quad (8)$$

Constantele A, B, C , devin

$$A = 0; \quad B = -\frac{P}{8b^3}; \quad C = \frac{3P}{8b}. \quad (9)$$

Putem scrie eforturile unitare sub forma

$$\begin{aligned} \sigma_x &= -\frac{3P}{4b^3}xy; \quad \sigma_y = 0, \\ \tau_{xy} &= -\frac{3P}{8b^3}(b^2 - y^2). \end{aligned} \quad (10)$$

Folosind formulele (3) și (4) găsim componentele deplasării

$$\begin{aligned} Eu &= -\frac{P}{8b^3}y [3x^2 - (2 + \mu)y^2 + 6(1 + \mu)b^2] + E(-\omega_0 y + u_0), \\ Ev &= \frac{P}{8b^3}x (x^2 + 3\mu y^2) + E(\omega_0 x + v_0), \end{aligned} \quad (11)$$

constantele $u_0, v_0; \omega_0$ trebuind să fie determinate prin condiții de rezemare.

Vom admite astfel că punctul $(0,0)$ nu se deplasează ($u = 0; v = 0$), ceea ce corespunde unei simple rezemări în centrul de greutate al secțiunii

de capăt. Deasemenea vom admite că $\partial u / \partial y = 0$ în punctul $(a, 0)$, datorită simetriei problemei față de secțiunea de mijloc (nu putem pune această condiție pe toată înălțimea secțiunii, ceea ce constituie o aproximație de calcul). Aceste condiții ne conduc la

$$u_0 = 0 \quad ; \quad v_0 = 0, \quad (12)$$

$$E\omega_0 = -\frac{3Pa^2}{8b^3} - \frac{3(1+\mu)Pb^2}{4b^3},$$

de unde obținem

$$\begin{aligned} Eu &= \frac{P}{8b^3} [3(a^2 - x^2) + (2 + \mu)y^2] y, \\ Ev &= -\frac{P}{8b^3} [3a^2 - x^2 + 6b^2 + 3\mu(2b^2 - y^2)] x. \end{aligned} \quad (13)$$

Ecuatia fibrei medii deformate va fi dată de

$$Ev = -\frac{P}{8b^3} [3a^2 - x^2 + 6(1 + \mu)b^2] x, \quad (14)$$

de unde căpătăm mărimea săgeții maxime (considerată pozitivă)

$$f = \frac{Pa}{4Eb^3} [a^2 + 3(1 + \mu)b^2]. \quad (15)$$

Remarcăm că studiul făcut este analog cu cel din cazul unei grinzi drepte în consolă, încărcată cu o sarcină concentrată la capătul liber.

Distribuția eforturilor unitare este identică cu cea dată de Rezistența materialelor; componentele deplasării rezultă în consecință. În ceea ce privește fibra medie deformată, ecuația ei coincide cu cea dată de Rezistența materialelor (cînd se ține seama de influența forței tăietoare).

Aceste rezultate sînt valabile pentru $\lambda \geq a/b = 2$. Eroarea maximă se obține în cazul egalității, fiind datorită faptului că se pun condiții globale pe secțiune.

Influența forței tăietoare poate fi luată în considerare în două feluri în Rezistența materialelor: se calculează cu ajutorul efortului unitar τ_{max} din fibra medie a grinzii sau se calculează cu ajutorul lui τ_{med} și cu un coeficient care ține seama de faptul că efortul unitar tangențial nu este distribuit uniform pe înălțimea secțiunii transversale. În primul caz obținem rezultatele din formulele (14) și (15). În al doilea caz găsim

$$Ev' = -\frac{P}{8b^3} [3a^2 - x^2 + 4,8(1 + \mu)b^2] x, \quad (16)$$

precum și

$$f' = \frac{Pa}{4Eb^3} [a^2 + 2,4(1 + \mu)b^2]. \quad (17)$$

Diferența maximă are loc pentru săgeata f . Dacă luăm $\mu = 1/6$ (grindă de beton armat) putem scrie pentru $a = 5b$

$$f = 35,625 \frac{P}{E} \quad ; \quad f' = 34,750 \frac{P}{E}, \quad (18)$$

iar pentr $a = 2b$ vom avea

$$f = 3,75 \frac{P}{E} \quad ; \quad f' = 3,40 \frac{P}{E} . \quad (19)$$

În primul caz diferența este de 2,5 % iar în al doilea caz de cca 10 %. Deci, din punct de vedere tehnic, putem admite că un calcul făcut prin

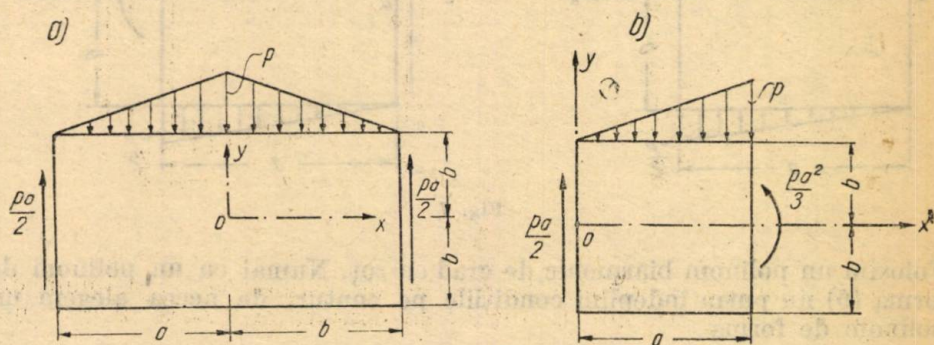


Fig. 6

metodele Rezistenței materialelor este acceptabil pînă la $a = 2b$; în cazul în care folosim efortul τ_{max} din fibră medie, rezultatele sînt în orice caz acoperitoare.

5. Considerăm și cazul unei grinzi simplu rezemate, încărcată cu o sarcină distribuită triunghiular (fig. 6a). Făcând o secțiune prin mijlocul grinzii, vom introduce eforturile pe secțiune și vom studia partea din stînga a grinzii (fig. 6b).

Alegem un sistem de axe de coordonate ca cel din figură. Descompunem încărcarea în două cazuri de încărcare, după proprietățile de simetrie și antisimetrie în raport cu axa Ox . Obținem astfel o compresiune excentrică (fig. 7 a) și cazul de încărcare antisimetric în raport cu ambele axe de coordonate (fig. 7b), pe care-l vom studia.

Alegem sistemul de axe din figură. În primul caz de încărcare folosim funcția eforturilor

$$F = -\frac{p}{12a} x^3, \quad (20)$$

ceea ce ne conduce la

$$\sigma_y = -\frac{p}{2} \frac{x}{a}. \quad (21)$$

În al doilea caz de încărcare alegem o funcție Airy impară în raport cu ambele variabile — aceasta va face ca pentru $x = 0$ să avem eforturile unitare normale $\sigma_x = 0$, ceea ce corespunde condițiilor pe contur.

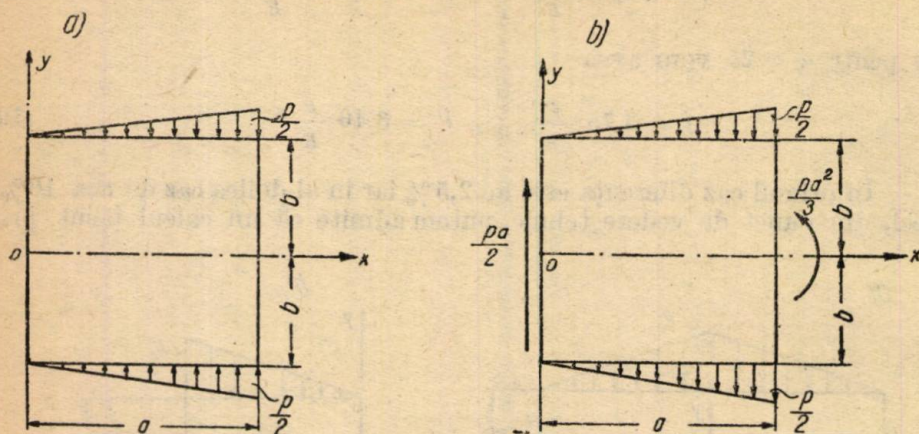


Fig. 7

Folosim un polinom biarmonic de grad cu șoș. Numai cu un polinom de forma (6) nu putem îndeplini condițiile pe contur, de aceea alegem un polinom de forma

$$F(x, y) = A(x^5y - \frac{5}{3}x^3y^3) + B(xy^5 - \frac{5}{3}x^3y^3) + Cx^3y + Dxy^3 + Exy. \quad (22)$$

Obținem eforturile unitare

$$\begin{aligned} \sigma_x &= -10Ax^3y + B(20xy^3 - 10x^3y) + 6Dxy, \\ \sigma_y &= A(20x^3y - 10xy^3) - 10Bxy^3 + 6Cxy, \\ \tau_{xy} &= -A(5x^4 - 15x^2y^2) - B(5y^4 - 15x^2y^2) - 3Cx^2 - 3Dy^2 - E. \end{aligned} \quad (23)$$

Condițiile pe contur se pot scrie

$$\begin{aligned} x = 0 : \quad N_x &= 0 ; \quad T_y = \frac{pa}{2} ; \quad M_x = 0, \\ x = a : \quad \overline{N}_x &= 0 ; \quad \overline{T}_y = 0 ; \quad \overline{M}_x = \frac{pa^2}{3}, \\ y = \pm b : \quad \sigma_y &= -\frac{p}{2} \frac{x}{a} ; \quad \tau_{yz} = 0. \end{aligned} \quad (24)$$

Determinăm astfel constantele

$$\begin{aligned} A &= 0 ; \quad B = -\frac{p}{40ab^3} ; \quad C = -\frac{p}{8ab}, \\ D &= \frac{2b^3 - 5a^2}{40ab^3} p ; \quad E = \frac{15a^2 - b^2}{40ab} p. \end{aligned} \quad (25)$$

Eforturile unitare pentru cel de al doilea caz de încărcare devin

$$\sigma_x = \frac{3(2b^2 - 5a^2) p}{20 ab^3} xy - \frac{p}{4ab^3} (2xy^3 - x^3y),$$

$$\sigma_y = -\frac{3p}{4ab} xy + \frac{p}{4ab^3} xy^3, \quad (26)$$

$$\tau_{xy} = -\frac{15a^2 - b^2}{40 ab} p + \frac{3p}{8ab} x^2 - \frac{3(2b^2 - 5a^2) p}{40ab^3} y^2 + \frac{p}{8ab^3} (y^4 - 3x^2 y^2).$$

Formulele (3) și (4) ne permit să calculăm componentele deplasării

$$Eu = -\frac{px^2y}{80ab^3} [5(6a^2 - x^2) - 6(2 + 5\mu)b^2 + 10(2 + \mu)y^2] + \frac{p}{4a} (\mu x^2 + y^2) +$$

$$+ \frac{py}{80ab^3} \{ (3 + 2\mu)y^4 + 2[(1 - 2\mu)b^2 + 5(2 + \mu)a^2]y^2 + 4(1 + \mu)b^4 \} + E(-\omega_0 y + v_0), \quad (27)$$

$$Ev = \frac{pxy^2}{80ab^3} [10\mu(3a^2 - x^2) - 6(5 + 2\mu)b^2 + 5(1 + 2\mu)y^2] - \frac{pxy}{2a} -$$

$$- \frac{px}{80ab^3} \{ x^4 - 2[5a^2 + (8 + 5\mu)b^2]x^2 + 60(1 + \mu)a^2b^2 \} + E(\omega_0 x + v_0),$$

constantele $u_0, v_0; \omega_0$ rămânând de determinat.

Vom admite o simplă rezemare în centrul de greutate al secțiunii de capăt, deci pentru punctul (0,0) vom avea deplasările $u = 0$ și $v = 0$. De asemenea în punctul $(a, 0)$, datorită simetriei problemei față de secțiunea de mijloc, vom admite că $\partial u / \partial y = 0$. Aceste condiții ne conduc la

$$u_0 = 0; \quad v_0 = 0,$$

$$E\omega_0 = \frac{pa}{80b^3} [6(2 + 5\mu)b^2 - 25a^2] + \frac{(1 + \mu)pb}{20a}, \quad (28)$$

de unde obținem componentele deplasării sub forma finală.

Ecuatia fibrei medii deformate va fi dată de

$$Ev = -\frac{px}{80ab^3} \{ x^4 - 2[5a^2 + (8 + 5\mu)b^2]x^2 + a^2[6(8 + 5\mu)b^2 + 25a^2] -$$

$$- 4(1 + \mu)b^4 \}, \quad (29)$$

iar la mijlocul grinzi ($x = a$), căpătăm mărimea săgeții maxime (considerată pozitivă)

$$f = \frac{p}{20Eb^3} [4a^4 + (8 + 5\mu)a^2b^2 - (1 + \mu)b^4]. \quad (30)$$

Spre deosebire de cazul tratat la punctul 4, studiul făcut nu este analog cu cel din cazul unei grinzi drepte în consolă, încărcată cu o sarcină triunghiulară, deoarece forța tăietoare este nulă la mijlocul deschiderii.

Pentru a putea face unele considerații în legătură cu starea de tensiune a grinzii, vom pune eforturile unitare (suma rezultatelor obținute în cele două cazuri de încărcare) sub forma

$$\begin{aligned}\sigma_x &= \sigma_x^R + \Delta\sigma_x, \\ \sigma_y &= \sigma_y^R + \Delta\sigma_y, \\ \tau_{xy} &= \tau_{xy}^R + \Delta\tau_{xy},\end{aligned}\tag{31}$$

unde, la rezultatele date de Rezistența materialelor, am adăugat unii termeni suplimentari. Aceste rezultate sînt

$$\begin{aligned}\sigma_x^R &= -\frac{pxy}{4ab^3} (3a^2 - x^2), \\ \sigma_y^R &= 0\end{aligned}\tag{32}$$

$$\tau_{xy}^R = -\frac{3p}{8ab^3} (a^2 - x^2) (b^2 - y^2),$$

precum și

$$\begin{aligned}\Delta\sigma_x &= \frac{pxy}{10ab^3} (3b^2 - 5y^2), \\ \Delta\sigma_y &= -\frac{pxy}{4ab^3} (3b^2 - y^2) - \frac{px}{2a},\end{aligned}\tag{33}$$

$$\Delta\tau_{xy} = \frac{p}{40ab^3} (b^2 - y^2) (b^2 - 5y^2),$$

pe care le reprezentăm grafic în fig. 8 *a*, *b*, *c*.

La variația liniară a efortului unitar σ_x^R , dată de Rezistența materialelor, se adaugă un termen suplimentar a cărui influență este maximă în secțiunea din mijloc ($x = a$). Pentru $a = 2b$ găsim astfel $\max \sigma_x^R = 2p$ iar $\max \Delta\sigma_x = 0,2p$, ultima mărime fiind independentă de raportul a/b . Deci pentru această limită de valabilitate a rezultatelor obținute prin metode elementare, căpătăm o diferență de 10% față de rezultatele date de Rezistența materialelor. De remarcat că, spre deosebire de alte cazuri curențe studiate prin polinoame biarmonice, în acest caz termenul suplimentar este variabil cu secțiunea.

Efortul unitar σ_y are o variație asemănătoare cu cea care se obține în orice alt caz de încărcare.

La efortul unitar τ_{xy} dat de Rezistența materialelor se adaugă un termen suplimentar independent de secțiunea considerată. O reprezentare

grafică a lui $\Delta\tau_{xy}$ ne arată că acest termen are o influență neglijabilă asupra efortului unitar tangențial. Într-adevăr $\max\tau_{xy}$ are loc pentru $x = 0$ (pe reazem) și pentru $a = 2b$ (cazul cel mai defavorabil) este egal cu $0,75 p$; în acest caz $\max \Delta\tau_{xy} = 0,0125 p$, deci o diferență de efort unitar de $1,67\%$. Remarcăm că efortul unitar $\Delta\tau_{xy}$ se echilibrează

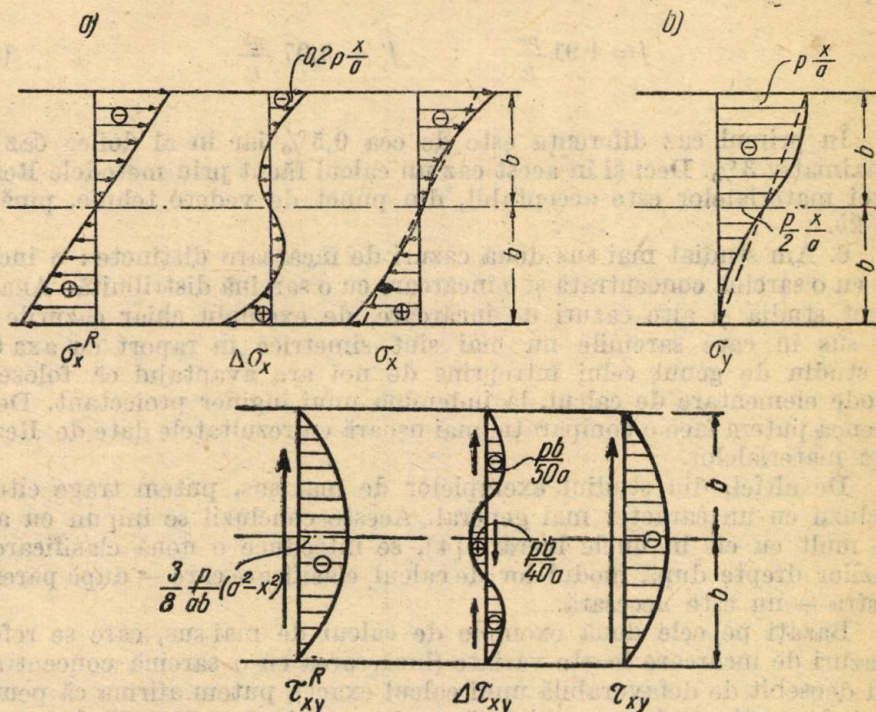


Fig. 8

pe înălțimea secțiunii; pe secțiunea din mijloc unde efortul unitar trebuie să fie nul, intensitatea acestuia este foarte mică și poate fi neglijată.

Observăm deci că rezultatele obținute mai sus sînt mai bune chiar decît cele ce se obțin la probleme foarte cunoscute (de exemplu cazul grinzii simplu rezemată, acționată de o sarcină uniform distribuită).

În ceea ce privește starea de deformare, în Rezistența materialelor se calculează ecuația fibrei medii deformată. Ținînd seama de influența lui τ_{med} și a unui coeficient care ține seama de faptul că efortul unitar tangențial nu este distribuit uniform pe înălțimea secțiunii transversale, găsim pentru fibra medie deformată ecuația

$$Ev' = -\frac{px}{80ab^3} \{x^4 - 2[5a^2 + 8(1 + \mu)b^2]x^2 + a^2[25a^2 + 48(1 + \mu)b^2]\}. \quad (34)$$

Săgeata maximă va fi

$$f' = \frac{pa^2}{5Eb^3} [a^2 + 2(1 + \mu)b^2]. \quad (35)$$

Luind $\mu = 1/6$ putem scrie pentru $a = 5b$

$$f = 136 \frac{pb}{E} \quad ; \quad f' = 136,7 \frac{pb}{E}, \quad (36)$$

iar pentru $a = 2b$

$$f = 4,91 \frac{pb}{E} \quad ; \quad f' = 5,07 \frac{pb}{E}. \quad (37)$$

În primul caz diferența este de cca 0,5% iar în al doilea caz de aproximativ 3%. Deci și în acest caz un calcul făcut prin metodele Rezistenței materialelor este acceptabil, din punct de vedere tehnic, pînă la $a = 2b$.

6. Am studiat mai sus două cazuri de încărcare distincte: o încărcare cu o sarcină concentrată și o încărcare cu o sarcină distribuită. Analog se pot studia și alte cazuri de încărcare, de exemplu chiar cazurile de mai sus în care sarcinile nu mai sînt simetrice în raport cu axa Oy . Un studiu de genul celui întreprins de noi are avantajul că folosește metode elementare de calcul, la îndemîna unui inginer proiectant. De asemenea putem face o comparație mai ușoară cu rezultatele date de Rezistența materialelor.

De altfel, din studiul exemplelor de mai sus, putem trage cîteva concluzii cu un caracter mai general. Aceste concluzii se impun cu atît mai mult cu cît în unele lucrări [4], se introduce o nouă clasificare a grinzilor drepte după modul lor de calcul, clasificare care — după părerea noastră — nu este necesară.

Bazați pe cele două exemple de calcul de mai sus, care se referă la cazuri de încărcare foarte variate (încărcarea cu o sarcină concentrată fiind deosebit de defavorabilă unui calcul exact), putem afirma că pentru grinzi de secțiune dreptunghiulară cu $\lambda = a/b \geq 2$ putem să facem un calcul suficient de exact, din punct de vedere tehnic, folosind numai metodele Rezistenței materialelor, atît în ceea ce privește starea de tensiune cît și în ceea ce privește starea de deformare. Acest rezultat poate fi extins și la grinzi de secțiune oarecare (fără să putem aprecia exact limitele aproximației pe care o facem), afară de cazul grinzilor cu pereți subțiri.

În cazul în care $\lambda = a/b < 2$ va trebui să folosim metode mai exacte de calcul. Se poate întîmpla ca rezultate obținute pe căi mai elementare să fie suficient de bune, dar acest lucru trebuie verificat de la caz la caz și nu poate fi afirmat *a priori*.

Dacă va trebui să studiem anumite eforturi locale s-au traiectorii de eforturi unitare în care trebuie să cunoaștem intensitatea efortului unitar normal σ_y — de exemplu — putem folosi foarte bine rezultatele de mai sus; de asemenea dacă ne interesează să studiem deformabilitatea întregii grinzi, ne interesează deplasarea u , etc. Cu alte cuvinte rezultatele date de Teoria elasticității ne sînt necesare numai pentru unele calcule speciale, în limitele stabilite mai sus pentru raportul celor două dimensiuni.

Primit la redacție 14 iulie 1957.

Catedra de hidromecanică și elasticitate

BIBLIOGRAFIE

1. G.—B. Airy, *British Assoc. Adv. Sci. Rept.*, 1862.
2. — On the Strains in the Interior of Beams, *Phil. — Trans.*, 1863, vol. 153, p.49.
3. Al. Cișmigiu, *Rigiditatea consolelor plane de lungime medie, acționate de forțe orizontale de volum* (masice), *Bul. științ. al Inst. de constr.*, București, 1954, nr. 1, p. 79.
4. — *Despre o clasificare tehnică a grinzilor drepte și a bolților cilindrice*, *Ind. constr. și a mat. de constr.*, an VI, 1955, nr. 6, p. 332.
5. I.I. Goldenblat, *Rașciot i konstruirovanie jelezobetonnh balokstenok*, Stroizdat mnakro-stroia, Moscova, 1940.
6. R. Gran Olsson, *Ueber die Grundlagen der Balkenbiegung*, *Der Bauing*, an 21, 1940, 27/28.
7. A. Mesnager, *Comptes rendues de l'Acad. des Sc. de Paris*, vol. 132, 1901, p. 1475.
8. P.P. Teodorescu, *Calculul grinzilor pereți cu o singură deschidere în caz general de rezemare și încărcare*, Edit. Min. Înv., București, 1955.
9. — *O metodă de rezolvare a problemei plane a teoriei elasticității în cazul unor forțe masice oarecare*, *Com. Acad. R.P.R.*, t. VI, nr. 2, 1956, p. 285.
10. — *Asupra problemei plane a teoriei elasticității în cazul unor forțe masice oarecare*, *Bul. științ. Acad. R.P.R.*, Secția de șt. mat. și fiz., t. IX, nr. 2, 1957, p. 481.
11. — *O metodă de aproximare a condițiilor pe contur în cazul problemei plane a elasticității*, *St. și cerc. de mec. apl.*, t. VII, nr. 3, 1956, p. 655.
12. — *Asupra calculului grinzilor pereți cu o singură deschidere*, *Nota I*, *St. și cerc. de mec. apl.*, t. VIII, nr. 1, 1957, p. 115.
13. — *Asupra calculului grinzilor pereți cu o singură deschidere*, *Nota II*, *St. și cerc. de mec. apl.*, t. VIII, nr. 2, 1957, p. 451.
14. — *Quelques considérations concernant le problème plan de la théorie de l'élasticité*, *Bull. math.*, nr. 3, 1957.
15. A. Timpe, *Probleme der Spannungsverteilung in ebenen Systemen, einfach gelöst mit Hilfe der Airyschen Spannungsfunktion*, *Z. math. u. Phys.*, Dissertation, 1905, vol. 52.
16. G. Worch, *Ueber Zusammenhänge zwischen der technischen Balkenbiegungslehre und der Scheibentheorie*, *Bautechnik Archiv*, 1949, c. 5, p. 43.
17. K. Zweiling, *Biharmonische Polynome*, Berlin, 1952.

О ПРИМЕНЕНИИ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ МЕТОДОВ РАСЧЕТА К ПЛОСКОЙ ЗАДАЧЕ ТЕОРИИ УПРУГОСТИ

Автор рассматривает прямые балки прямоугольного сечения для которых отношение пролета к высоте сечения равно $\lambda = a/b \geq 2$. Известно как можно определить напряженное состояние и состояние деформации внутри этих балок, применяя элементарные методы теории упругости (бигармонические полиномы) если нагружение балки можно выразить непрерывной функцией и непрерывной производной.

После краткого изложения различных возможных случаев простого упирания балки, автор показывает как элементарные методы расчета можно распространить и на случай разрывных нагружений или с разрывной касательной. Таким образом, исследуется случай балки нагруженной нагрузкой.

Обсуждаются полученные результаты, их сравнивают с результатами теории сопротивления материалов и показывается что их можно использовать с достаточной технической точностью как с точки зрения напряжений так и с точки зрения прогиба балки.

CONSIDÉRATIONS CONCERNANT L'APPLICATION DES MÉTHODES ÉLÉMENTAIRES DE CALCUL DANS LE PROBLÈME PLAN DE LA THÉORIE DE L'ÉLASTICITÉ

Résumé

L'auteur se rapporte aux poutres droites de section rectangulaire, pour lesquelles le rapport entre l'ouverture et l'hauteur de la section est $\lambda = a/b \geq 2$. On sait déterminer l'état de tension et l'état de déformation dans l'intérieur de ces poutres en utilisant les méthodes élémentaires de la théorie de l'élasticité (polynômes biharmoniques), si le chargement de la poutre peut être exprimé par une fonction continue ou à dérivée continue.

Après avoir discuté les différentes possibilités d'appui simple de la poutre, l'auteur démontre la possibilité d'extindre les méthodes élémentaires de calcul aussi pour le cas des chargements discontinues ou à tangente discontinue. On étudie ainsi le cas d'une poutre supportant une charge concentrée au milieu et le cas d'une poutre supportant une charge triangulaire.

On discute les résultats obtenus, on les compare avec ceux donnés par la Résistance des matériaux et on démontre qu'on peut utiliser, avec une approximation technique suffisamment bonne, ces derniers résultats, tant pour les tensions que pour la flèche de la poutre.

ASUPRA GRUPULUI DE STABILITATE AL UNUI SPAȚIU CU CONEXIUNE AFINĂ

VIOREL DUMITRAȘ

Într-o lucrare anterioară [1] am arătat că spațiile cu conexiune afină A_n ($n \geq 3$) cu grup transitiv de automorfisme al căror grup de stabilitate conține transformări de forma $x^i p_j + U$ ($i \neq j$) sînt spații afin euclidiene. Am notat

$$p_k = \frac{\partial f}{\partial x^k}, \quad U = x^1 p_1 + x^2 p_2 + \dots + x^n p_n \quad (1)$$

Vom arăta că proprietatea stabilită este valabilă și pentru transformările mai generale de forma

$$X = x^\alpha p_{\alpha+1} + U \quad (2)$$

unde α este un indice de sumare care ia valori de la 1 pînă la m ; m fiind un întreg pozitiv mai mic decît n . În cele ce urmează vom mai folosi indicii de sumare s, β, γ ; primul ia valori de la 1 pînă la n , al doilea de la $m+1$ pînă la n , iar al treilea de la $m+2$ pînă la n .

Pentru demonstrație vom folosi formulele care leagă componentele T_{jk}^i ale tensorului de torsiune și componentele T_{jkl}^i ale tensorului de curbură calculate în origine, de constantele a_q^p care determină o transformare infinitezimală a grupului de stabilitate [2]. Aceste formule sînt

$$T_{sk}^i a_j^s + T_{js}^i a_k^s - T_{jk}^s a_s^i = 0$$

$$\Gamma_{skl}^i a_j^s + \Gamma_{jkl}^i a_s^i - \Gamma_{jks}^i a_l^s = 0 \quad (3)$$

În cazul transformării (2) ecuațiile (3) se vor scrie

$$T_{\alpha+1k}^i \delta_j^\alpha + T_{j\alpha+1}^i \delta_k^\alpha - T_{jk}^\alpha \delta_{\alpha+1}^i - T_{j\alpha}^i \delta_k^\alpha + T_{\alpha k}^i \delta_j^\alpha -$$

$$- T_{jk}^\alpha \delta_\alpha^i + T_{\beta k}^i \delta_j^\beta + T_{j\beta}^i \delta_k^\beta - T_{jk}^{m+1} \delta_{m+1}^i - T_{jk}^\gamma \delta_\gamma^i = 0$$

$$\Gamma_{\alpha+1kl}^i \delta_j^\alpha + \Gamma_{j\alpha+1l}^i \delta_k^\alpha + \Gamma_{jk\alpha+1}^i \delta_l^\alpha - \Gamma_{jkl}^\alpha \delta_{\alpha+1}^i +$$

$$- \Gamma_{\alpha kl}^i \delta_j^\alpha + \Gamma_{j\alpha l}^i \delta_k^\alpha + \Gamma_{jk\alpha}^i \delta_l^\alpha - \Gamma_{jkl}^\alpha \delta_\alpha^i +$$

$$+ \Gamma_{\beta kl}^i \delta_j^\beta + \Gamma_{j\beta l}^i \delta_k^\beta + \Gamma_{jk\beta}^i \delta_l^\beta - \Gamma_{jk}^{m+1} \delta_{m+1}^i - \Gamma_{jkl}^\gamma \delta_\gamma^i = 0 \quad (4)$$

δ_j^i fiind simbolii lui Kronecker $\delta_j^i = 1$ dacă $j = i$ și $\delta_j^i \neq 0$ dacă $j \neq i$.

Vom da mai întâi indicilor i, j, k, l valorile $i = i_1, j = j_1, k = k_1, l = l_1$, unde $i_1 > m + 1; j_1, k_1, l_1 > m$.

Din formulele (4) avem

$$T_{\beta k_1}^{i_1} \delta_{j_1}^\beta + T_{j_1 \beta}^{i_1} \delta_{k_1}^\beta - T_{j_1 k_1}^\gamma \delta_\gamma^{i_1} = 0 \quad (5)$$

$$\Gamma_{\beta k_1 l_1}^{i_1} \delta_{j_1}^\beta + \Gamma_{j_1 \beta l_1}^{i_1} \delta_{k_1}^\beta + \Gamma_{j_1 k_1 \beta}^{i_1} \delta_{l_1}^\beta - \Gamma_{j_1 k_1 l_1}^\gamma \delta_\gamma^{i_1} = 0$$

și rezultă

$$T_{j_1 k_1}^{i_1} = 0, \quad \Gamma_{j_1 k_1 l_1}^{i_1} = 0 \quad (6)$$

Dacă facem acum în formulele (4) $i = i_1, j = j_1, k = k_1, l = l_1$ avem

$$T_{m+1 k_1}^{i_1} + T_{m k_1}^{i_1} + T_{m \beta}^{i_1} \delta_{k_1}^\beta - T_{m k_1}^\gamma \delta_\gamma^{i_1} = 0 \quad (7)$$

$$\Gamma_{m+1 k_1 l_1}^{i_1} + \Gamma_{m k_1 l_1}^{i_1} + \Gamma_{m \beta l_1}^{i_1} \delta_{k_1}^\beta + \Gamma_{m k_1 \beta}^{i_1} \delta_{l_1}^\beta - \Gamma_{m k_1 l_1}^\gamma \delta_\gamma^{i_1} = 0$$

și rezultă dacă ținem seama de formulele (6)

$$T_{m k_1}^{i_1} = 0, \quad \Gamma_{m k_1 l_1}^{i_1} = 0 \quad (8)$$

În acelaș mod obținem

$$\Gamma_{j_1 m l_1}^{i_1} = \Gamma_{m m l_1}^{i_1} = 0 \quad (9')$$

Dînd acum indicilor i, j, k, l valorile $i = i_1, j = j_2 < m, k = k_1, l = l_1$ avem

$$T_{\alpha+1 k_1}^{i_1} \delta_{j_2}^\alpha + T_{\alpha k_1}^{i_1} \delta_{j_2}^\alpha + T_{j_2 \beta}^{i_1} \delta_{k_1}^\beta - T_{j_2 k_1}^\gamma \delta_\gamma^{i_1} = 0$$

$$\Gamma_{\alpha+1 k_1 l_1}^{i_1} \delta_{j_2}^\alpha + \Gamma_{\alpha k_1 l_1}^{i_1} \delta_{j_2}^\alpha + \Gamma_{j_2 \beta l_1}^{i_1} \delta_{k_1}^\beta + \Gamma_{j_2 k_1 \beta}^{i_1} \delta_{l_1}^\beta - \Gamma_{j_2 k_1 l_1}^\gamma \delta_\gamma^{i_1} = 0 \quad (9)$$

Dacă facem în formulele (9) $j_2 = m - 1$ avem

$$T_{m k_1}^{i_1} + T_{m-1 k_1}^{i_1} = 0, \quad \Gamma_{m k_1 l_1}^{i_1} + 2\Gamma_{m-1 k_1 l_1}^{i_1} = 0 \quad (9')$$

și ținînd seama de relațiile (8) rezultă

$$T_{m-1 k_1}^{i_1} = 0, \quad \Gamma_{m-1 k_1 l_1}^{i_1} = 0 \quad (10)$$

Făcînd acum în formulele (9) $j_2 = m - 2$ și ținînd seama de relațiile (10) obținem

$$T_{m-2 k_1}^{i_1} = 0, \quad \Gamma_{m-2 k_1 l_1}^{i_1} = 0 \quad (10')$$

și procedînd în acest fel se arată din aproape în aproape că avem

$$T_{j_2 k_1}^{i_1} = 0, \quad \Gamma_{j_2 k_1 l_1}^{i_1} = 0 \quad (11)$$

La fel se obține

$$\Gamma_{j_1 k_2 l_1}^{i_1} = 0 \quad (11')$$

Dăm acum indicilor i, j, k, l valorile $i = i_1, j = j_2, k = k_2, l = l_1$ (unde $j_2, k_2 < m$) avem

$$T_{\alpha+1 k_2}^{i_1} \delta_{j_2}^\alpha + T_{j_2 \alpha+1}^{i_1} \delta_{k_2}^\alpha + T_{\alpha k_2}^{i_1} \delta_{j_2}^\alpha + T_{j_2 \alpha}^{i_1} \delta_{k_2}^\alpha - T_{j_2 k_2}^\gamma \delta_\gamma^{i_1} = 0$$

$$\Gamma_{\alpha+1 k_2 l_1}^{i_1} \delta_{j_2}^\alpha + \Gamma_{j_2 \alpha+1 l_1}^{i_1} \delta_{k_2}^\alpha + \Gamma_{\alpha k_2 l_1}^{i_1} \delta_{j_2}^\alpha + \Gamma_{j_2 \alpha l_1}^{i_1} \delta_{k_2}^\alpha + \Gamma_{j_2 k_2 \beta}^{i_1} \delta_{l_1}^\beta - \Gamma_{j_2 k_2 l_1}^\gamma \delta_\gamma^{i_1} = 0 \quad (12)$$

Dacă facem $j_2 = m$ și ținem seama de relațiile (6) formulele (12) devin

$$T_{m\alpha+1}^{i_1} \delta_{k_2}^\alpha + T_{mk_2}^{i_1} = 0 \quad (12')$$

$$\Gamma_{m\alpha+1l_1}^{i_1} \delta_{k_2}^\alpha + \Gamma_{mk_2l_1}^{i_1} + \Gamma_{m\alpha l_1}^{i_1} \delta_{k_2}^\alpha = 0$$

Dacă facem formulele (12) $k_2 = m - 1$ și ținem seama de relațiile (8) (8) rezultă

$$T_{mm-1}^{i_1} = 0, \quad \Gamma_{mm-1l_1}^{i_1} = 0 \quad (13)$$

Dacă dăm indicelui k_2 valoarea $m - 2$ și ținem seama de relațiile (13) va rezulta

$$T_{mm-2}^{i_1} = 0, \quad \Gamma_{mm-2l_1}^{i_1} = 0 \quad (13')$$

și continuând să dăm lui k_2 valori din ce în ce mai mici pînă ajungem la 1 obținem

$$T_{mk_2}^{i_1} = 0, \quad \Gamma_{mk_2l_1}^{i_1} = 0 \quad (14)$$

La fel se arată că avem

$$\Gamma_{j_2ml_1}^{i_1} = 0 \quad (14')$$

Făcînd acum în formulele (12) $j_2 = m - 1$ și ținînd seama de relațiile (14) avem

$$T_{m-1\alpha+1}^{i_1} \delta_{k_2}^\alpha + T_{m-1k_2}^{i_1} = 0 \quad (15)$$

$$\Gamma_{m-1\alpha+1l_1}^{i_1} \delta_{k_2}^\alpha + \Gamma_{m-1k_2l_1}^{i_1} + \Gamma_{m-1\alpha l_1}^{i_1} \delta_{k_2}^\alpha = 0$$

de unde rezultă dacă folosim același procedeu ee mai sus

$$T_{m-1k_2}^{i_1} = 0, \quad \Gamma_{m-1k_2l_1}^{i_1} = 0 \quad (14)$$

și apoi dînd indicelui j_2 valori din ce în ce mai mici pînă ajungem la 1 obținem

$$T_{j_2k_2}^{i_1} = 0, \quad \Gamma_{j_2k_2l_1}^{i_1} = 0 \quad (16)$$

În acelaș mod se arată că avem deasemenea

$$\Gamma_{j_2k_2l_2}^{i_1} = 0$$

Din formulele (6), (8), (8), (16), (16) rezultă

$$T_{jk}^{i_1} = 0, \quad \Gamma_{jkl_1}^{i_1} = 0 \quad (i_1 < m + 1) \quad (17)$$

Dăm apoi lui i valoarea $m+1$. Făcînd mai întîi $j = j_1$, $k = k_1$, $l = l_1$ va rezulta dacă ținem seama de relațiile (17)

$$T_{j_1k_1}^{m+1} = 0, \quad \Gamma_{j_1k_1l_1}^{m+1} = 0 \quad (18)$$

Ținînd seama de aceste relații și dînd perînd indicilor inferiori valorile $m, k_1, l_1; j_1, m, l_1; m, m, l_1; j_2, k_1, l_1; j_1, k_2, l_1; j_2, k_2, l_1; j_2, k_2, l_2$ vom obține prin același procedeu folosit mai sus:

$$T_{mk_1}^{m+1} = T_{mk_2}^{m+1} = T_{j_2k_2}^{m+1} = 0$$

$$\Gamma_{mk_1l_1}^{m+1} = \Gamma_{j_1ml_1}^{m+1} = \Gamma_{mm l_1}^{m+1} = \Gamma_{mk_2l_1}^{m+1} = \Gamma_{j_2ml_1}^{m+1} = \Gamma_{j_2k_2l_1}^{m+1} = \Gamma_{j_2k_2l_2}^{m+1} = 0 \quad (19)$$

Din relațiile (18) și (19) rezultă

$$T_{jk}^{m+1} = 0, \quad \Gamma_{jkl}^{m+1} = 0 \quad (20)$$

În sfârșit făcînd pe $i = i_2 < m + 1$ și dînd pe rînd indicilor inferiori aceleași valori ca mai sus obținem

$$T_{jk}^{i_2} = 0, \quad \Gamma_{jkl}^{i_2} = 0 \quad (21)$$

Din ecuațiile (17), (20) și (21) rezultă însă

$$T_{jk}^i = 0, \quad \Gamma_{jkl}^i = 0 \quad (22)$$

prin urmare toate componentele tensorului de torsiune și cele ale tensorului de curbura sînt nule în origine. Spațiul fiind însă omogen (cu grup tranzitiv de automorfisme) rezultă după o teoremă a lui Gh. Vrăncescu [3] că este euclidian. Putem enunța următoarea

Teoremă *Spațiile A_n ($n > 3$) care au un grup tranzitiv de automorfisme, al cărui subgrup de stabilitate conține o transformare de forma*

$$X = \sum_{\alpha=1}^m x^\alpha p_{\alpha+1} + U \quad (m < n) \text{ sînt spații afin euclidiene.}$$

Catedra de Geometrie diferențială

BIBLIOGRAFIE

1. V. Dumitraș, *Asupra transformărilor grupului de stabilitate al unui spațiu A* . Analele Univ. C.I. Parhon (Seria St. Naturii) Nr. 14, 1957.
2. Gh. Vrăncescu, *Lecții de geometrie diferențială* vol. I, p. 219 Ed. Academiei R.P.R.
3. — *Sugli spazi omogeni a connessione affine*. Rend. del circolo Matematico di Palermo 1957.

О ИЗОТРОПНОЙ ГРУППЕ ПРОСТРАНСТВА С АФФИННОЙ СВЯЗНОСТЬЮ

В этой статье автор доказывает что изотропная группа некоторого однородного пространства с аффинной связностью A_n отличного от аффинно-евклидова пространства не может содержать преобразования вида:

$$\sum_{\alpha=1}^m x^\alpha p_{\alpha+1} + U \quad (U = x^1 p_1 + \dots + x^m p_m, m < n)$$

SUR LE GROUPE DE STABILITÉ D'UNE ESPACE À CONNEXION AFFINE

Résumé

Dans cette note, l'auteur montre que le groupe de stabilité d'un espace homogène à connexion affine A_n qui n'est pas affine euclidien, ne peut pas contenir des transformations de la forme:

$$\sum_{\alpha=1}^m x^\alpha p_{\alpha+1} + U \quad (U = x^1 p_1 + \dots + x^m p_m, m < n)$$

STUDIU ASUPRA METALOPIROCATECHINAȚILOR COMPLECȘI

NOTA I. Fe (III) — PIROCATECHINAȚI COMPLECȘI

PETRE SPACU și SANDA POPESCU

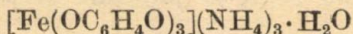
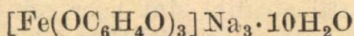
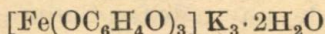
Cercetările făcute pînă acum asupra pirocatechinaților metalici au dovedit capacitatea pirocatechinei de a forma combinații complexe, în majoritatea cazurilor intens colorate, cu unele metale grele și ușoare, cum sînt: Fe (II), (III), Co (II), Ni (II), Cr (III), Mn (III), Cu (II), As (III), Sb (III), Bi (III), Zr, Th, Al, Be, Mg, precum și cu unii acizi, cum sînt: acidul molibdenic, titanic, arsenic, antimonie, boric, silicic.

În afară de aceste combinații se cunosc și o serie de compuși de piridoniu ai diferiților metalopirocatechinați complecși.

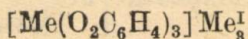
Primele observații asupra compușilor pe care îi formează pirocatechina cu metalele s-au făcut la Fe (III). Weinland și Binder [1] prepară sarea de potasiu a unui acid tripirocatechinoferic tratînd soluția verde de clorură de Fe (III) și pirocatechină cu exces de alcalii.

Aceasta se obține însă impurificată cu clorură de potasiu. Autorii reușesc să obțină compusul pur utilizînd acetat de Fe (III), deoarece acetatul de potasiu format este foarte ușor solubil în apă și alcool.

În afară de sarea de potasiu, Weinland și Binder au preparat și sărurile de sodiu și amoniu. Ei formulează aceste săruri în modul următor:

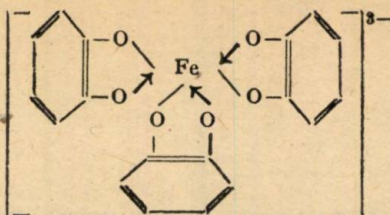


Acești compuși corespund formulei generale:



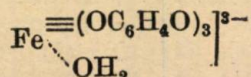
în care, după cum se vede, la 1 atom de Fe corespund 3 molecule de pirocatechină și 3 atomi Me. Compusul este un complex intern cu caracter electrolitic, în care Fe, ca de altfel în majoritatea combinațiilor complexe de Fe (III), are indicele de coordinație 6.

Ferul se leagă cu cele trei resturi de pirocatechină prin trei valențe și trei covalențe coordinative, astfel :



Ferul își satisface cele trei valențe cu câte un atom de oxigen de la fiecare moleculă de pirocatechină, iar celălalt atom de oxigen își satisface valența cu Me din sfera de ionizare a complexului.

După H. Reihlen [2], în acești compuși, Fe are indicele de coordinație 4, cel de al patrulea punct coordinativ fiind ocupat de o moleculă de apă, astfel :



În studiul întreprins de noi asupra metalopirocatechinaților complecși ne-am preocupat în primul rând de compușii pe care îi formează Fe (III) cu pirocatechina. Acest studiu s-a efectuat în scopul de a dovedi pe cale chimică, prin reacții de dublu schimb, existența ionului $[\text{Fe} (\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3]^{3-}$ deoarece este puțin probabilă formularea dată de Reihlen, în care Fe are indicele de coordinație 4.

Am utilizat ca substanță de bază tripirocatechinoferatul de amoniu $[\text{Fe} (\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3] (\text{NH}_4)_3 \text{H}_2\text{O}$, preparat după metoda indicată de Weinland și Binder [1], cu unele modificări aduse de noi.

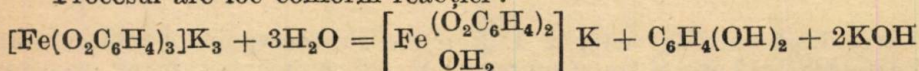
Ionul tripirocatechinoferic este foarte stabil față de alcalii și amoniac chiar la fierbere, deoarece în soluție alcalină Fe este puternic legat în complex. În schimb este descompus de acizi, chiar diluați.

Prin fierbere cu sulfură de amoniu în prezență de hidroxid de potasiu nu are loc descompunerea. Din contra, prin fierbere cu sulfură de sodiu se descompune cu separare de sulfură de fer. Sulfura de amoniu în soluție amoniacală precipită la fierbere sulfura de fer.

Tripirocatechinoferații alcalini sînt ușor solubili în apă cu colorare roșie închis, datorită anionului $[\text{Fe} (\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3]^{3-}$. Sînt solubili și în alcool. Soluțiile apoase au caracter puternic alcalin și sînt descompuse hidrolitic.

La diluare avansată sau prin tratare cu acizi diluați (acid acetic) iese un rest de pirocatechină din anion și intră o moleculă de apă, obținîndu-se anionul violet monobazic $[\text{Fe} (\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2 \text{OH}_2]^-$

Procesul are loc conform reacției :

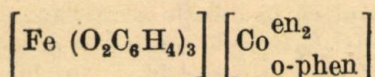
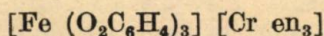
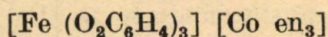


Vom încerca să dovedim pe cale chimică, prin reacții de dublu schimb, existența anionului violet.

Tripirocatechinoferatii în soluție apoasă funcționează ca indicator [3], deoarece își schimbă culoarea în funcție de *pH*-ul soluției, în mediu puternic alcalin fiind de culoare roșie, trec prin violet, iar în mediu acid sînt de culoare galbenă.

Prin ședere mai îndelungată la aer și în deosebi la lumină se descompun colorîndu-se în negru, probabil datorită oxidării pirocatechinei. De aceea s-a lucrat întotdeauna cu substanța destul de proaspăt preparată și care a fost analizată de fiecare dată.

În studiile făcute de noi, s-a pus în evidență ionul $[\text{Fe}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3]^{3-}$ de culoare roșie închis, prin reacții de dublu schimb între $[\text{Fe}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3]^{3-}$ (NH_4)₃ · H_2O și o serie de hexammine cum sînt: $[\text{Co en}_3] \text{Cl}_3$, $[\text{Cr en}_3] \text{Cl}_3$, $3 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co en}_2 \text{o-phen}] \text{ClSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, cînd s-au obținut compuși:



Aceste substanțe sînt anhidre, deci confirmă formularea lui Weinland și Binder. Ele sînt de culoare brună, insolubile în apă și alcool.

Încercări de cuplare cu hexamminele $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$ și $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6] (\text{NO}_3)_3$ nu au condus la rezultate pozitive în sensul că nu se obțin compuși unitari. S-a lucrat atît în soluție, cît și cu substanțele în stare solidă, prin triturare, la temperatura obișnuită și la 0° la gheață. În toate cazurile în timpul sintezei, se simte miros puternic de amoniac. De asemenea chiar substanța solidă prin ședere, pierde amoniac și din brună se colorează în negru, ceea ce înseamnă că substanța suferă o descompunere. S-a încercat să se adauge amoniac în soluția hexamminelor de Co și Cr, însă comportarea a fost analoagă. Compușii au fost analizați imediat după ce s-a făcut sinteza, dar din datele analitice se constată că nu se obțin compuși unitari.

Această comportare s-ar putea explica ținînd seama de faptul că substanța de bază $[\text{Fe}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3] (\text{NH}_4)_3$ are caracter puternic alcalin (*pH* = 10) și cum se știe că amoniacul se descompune în mediu puternic alcalin, probabil amminele complexe obținute sînt descompuse.

S-a încercat să se neutralizeze soluția substanței de bază cu acid acetic, însă și în acest caz datele analitice au dovedit că nu se obțin compuși unitari.

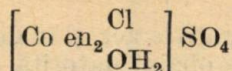
S-au încercat alte reacții de dublu schimb, de data aceasta, cu cloropentamminele de cobalt și crom, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{Cl}] \text{Cl}_2$ și $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5 \text{Cl}] \text{Cl}_2$, dar de asemenea se constată că în timpul sintezei se simte miros de amoniac. Probabil că și în acest caz are loc descompunerea amminelor datorită caracterului puternic bazic al substanței de bază.

În cazul reacției de dublu schimb între $[\text{Fe}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3] (\text{NH}_4)_3$ și tetrammine se observă alt fenomen interesant:

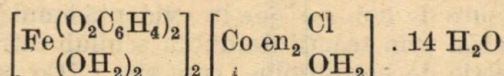
Lucrîndu-se cu tetrammina $[\text{Co en}_2 \text{Cl}_2] \text{Cl}$ — trans, nu se obține un compus unitar. Aceasta probabil din cauză că avînd loc un fenomen

de acvotizare se pune în libertate pirocatechină, care reacționează cu tetramina, deoarece soluția din verde se colorează în negru.

Făcînd să reacționeze $[\text{Fe}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3](\text{NH}_4)_3$ cu tetramina



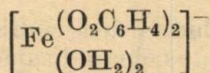
se obține o substanță de culoare neagră, care corespunde formulei :



După cum se vede, în acest caz se petrece o schimbare în anioniul $[\text{Fe}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3]^{3-}$, acesta transformîndu-se în $\left[\text{Fe} \begin{smallmatrix} (\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2 \\ (\text{OH}_2)_2 \end{smallmatrix} \right]^-$.

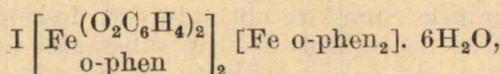
Fenomenul de acvotizare, care are loc, este cunoscut și pe deplin explicabil datorită diluției mari la care a trebuit să lucrăm, din cauza solubilității destul de reduse a amminei.

Este cunoscut faptul că la diluție avansată, cum și la adăugare de acid acetic, anionul $[\text{Fe}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3]^{3-}$ suferă o descompunere hidrolitică; are loc ieșirea unui rest de pirocatechină în locul său intrînd apă, cînd s-ar forma anionul :

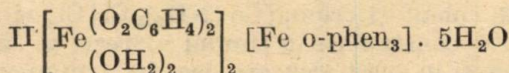


Migrarea restului de pirocatechină se petrece conform teoriei coordinației, cu intrarea în locul său a două molecule de apă, respectîndu-se în felul acesta indicele de coordinație 6 pentru atomul de Fe.

În continuarea studiului asupra tripirocatechinoferatului s-a lucrat cu amminele : $[\text{Fe o-phen}_3] \text{SO}_4$ și $[\text{Fe dyp}_3] \text{SO}_4^*$. Cum aceste două ammine se obțin în soluție s-au preparat la fiecare sinteză din sare Mohr ($\text{Fe SO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) și o-fenantrolină, respectiv $\alpha\alpha'$ — dipiridil. Deși s-a lucrat în proporțiile necesare formării acestor ammine s-au observat comportări diferite la cuplarea cu $[\text{Fe}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3](\text{NH}_4)_3$. Tratîndu-se soluția de $[\text{Fe}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3](\text{NH}_4)_3$ cu soluția de $[\text{Fe o-phen}_3] \text{SO}_4$ se observă formarea unei substanțe de culoare brună-roșietică, destul de solubilă în apă cu culoare roșie. Datele analitice conduc în unele cazuri la formula :



iar în alte cazuri la formula :



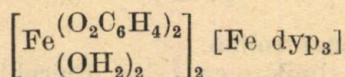
Obținerea acestor doi compuși depinde de cantitatea de sare Mohr, o-fenantrolină și apă, utilizate în sinteză. S-a observat că dacă se lucrează

*) o-phen = o-fenantrolină = $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$; dyp = $\alpha\alpha'$ — dipiridil = $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$

cu exces de o-fenantrolină față de cantitatea necesară pentru formarea amminei $[\text{Fe o-phen}_3] \text{SO}_4$, se obține substanța I. Din contra, dacă se lucrează cu exces de sare Mohr față de cantitatea necesară, se obține substanța II.

Făcând să reacționeze soluția de $[\text{Fe} (\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3] (\text{NH}_4)_3$ cu soluția de $[\text{Fe dyp}_3] \text{SO}_4$ se observă că se obține o substanță de culoare brună-roșietică, destul de solubilă în apă cu culoare roșie.

Datele analitice conduc la formula :



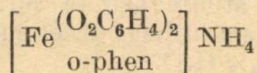
Se remarcă faptul că în cazul cînd se face să reacționeze $[\text{Fe}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3] (\text{NH}_4)_3$ cu $[\text{Fe dyp}_3] \text{SO}_4$ se obține o singură substanță, anume de tipul substanței II, aceasta probabil din cauză că dipiridilul avînd un caracter bazic mai puțin accentuat, are o tendință mai redusă de a înlocui moleculele de apă.

Se constată că și în cazul cînd are loc cuplarea $[\text{Fe}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3] (\text{NH}_4)_3$ cu $[\text{Fe o-phen}_3] \text{SO}_4$, respectiv $[\text{Fe dyp}_3] \text{SO}_4$, are loc fenomenul de acvotizare. Acesta își găsește și mai bine confirmarea în cazul substanței I în care cele două molecule de apă au fost înlocuite de o moleculă de o-fenantrolină.

Fenomenul observat la substanțele de mai sus, anume pătrunderea bazei în anionul tripirocatechinoferic, ne-a făcut să cercetăm dacă baza respectivă, o-fenantrolină sau $\alpha\alpha'$ -dipiridilul, are acțiune asupra complexului tripirocatechinoferic. Pentru aceasta s-a tratat o anumită cantitate de $[\text{Fe} (\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3] (\text{NH}_4)_3$ cu cantități diferite de o-fenantrolină, respectiv $\alpha\alpha'$ -dipiridil.

Lucrînd în proporția de 1 mol $[\text{Fe}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3] (\text{NH}_4)_3$: 1 mol o-fenantrolină se obține o substanță de culoare albastră închis destul de solubilă în apă cu culoare albastră.

Datele analitice conduc la formula :



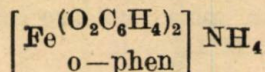
Se constată deci, că un rest de pirocatechină a fost înlocuit cu o moleculă de o-fenantrolină. Formarea acestei substanțe este confirmată de faptul că substanța reacționează cu $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$ formînd un precipitat de culoare neagră, cum și de aceea că în timpul sintezei are loc degajare de amoniac. Aceasta se explică prin aceea că ieșirea unui rest de pirocatechină determină eliminarea a doi radicali NH_4^+ din sfera de ionizare a compusului $[\text{Fe} (\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3] (\text{NH}_4)_3$.

S-a pus problema dacă lucrînd cu o cantitate mai mare de o-fenantrolină, adică în raportul 1 mol $[\text{Fe} (\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3] (\text{NH}_4)_3$: 2, 3, 5 și 8 mol o-fenantrolină, va avea loc înlocuirea succesivă a resturilor de pirocatechină din interiorul anionului pirocatechinoferic, prin molecule de o-fenantrolină

Se constată însă că dacă se lucrează în proporția de 1 mol $[\text{Fe}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3] (\text{NH}_4)_3$ H_2O : 2 mol. o-fenantrolină, cum și 1 mol $[\text{Fe} (\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3] (\text{NH}_4)_3$ H_2O : 3 mol. o-fenantrolină se obține acelaș compus de culoare albastră închis, în care pătrunde o singură moleculă de o-fenantrolină

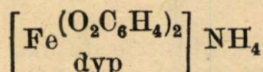
S-a lucrat de asemenea în proporțiile de 1 mol. de $[\text{Fe}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3](\text{NH}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 5 mol. o-fenantrolină și 1 mol. de $[\text{Fe}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3](\text{NH}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 8 mol. o-fenantrolină

Datele analitice dovedesc că în ambele cazuri nu se obțin produși unitari. Se formează probabil același compus



însă impurificat cu o-fenantrolină.

S-au făcut încercări similare cu $\alpha\alpha'$ - dipiridil și se constată același fenomen de înlocuire a unui rest de pirocatechină din anionul $[\text{Fe}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3]^{3-}$ printr-o moleculă de α, α' - dipiridil. Astfel, făcînd să acționeze α, α' - dipiridil, în soluție alcoolică, asupra $[\text{Fe}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3](\text{NH}_4)_3$ în proporțiile de 1 mol $[\text{Fe}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3](\text{NH}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 1 mol α, α' - dipiridil, 1 mol $[\text{Fe}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3](\text{NH}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 2 mol α, α' - dipiridil ; 1 mol $[\text{Fe}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3](\text{NH}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 3 mol α, α' - dipiridil ; 1 mol $[\text{Fe}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3](\text{NH}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 5 mol α, α' - dipiridil se obțin întotdeauna substanțe de culoare neagră, care conform datelor analitice corespund formulei



În timpul sintezei are loc degajare de amoniac. Substanțele reacționează cu $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$ ceea ce dovedește existența anionului respectiv.

Datele analitice arată că pe măsură ce crește cantitatea de α, α' - dipiridil, procente de azot găsite sînt mai mari decît cele calculate, ceea ce dovedește faptul că produșii obținuți sînt impurificați cu α, α' - dipiridil.

Partea experimentală

După cum s-a arătat, în studiul asupra pirocatechinaților complecși de Fe (III), întreprins de noi, s-a utilizat drept substanță de bază combinațiunea $[\text{Fe}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3](\text{NH}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Acest compus nu s-a putut obține după metoda indicată de Weinland și Binder, [1] deoarece nici acetatul de Fe (III), nici pirocatechina nu se dizolvă în cantitățile de apă, respectiv de amoniac indicate de autori. Pentru aceasta, am modificat metoda procedînd în modul următor : 3,9 g pirocatechină se dizolvă în 20 cm³ NH_4OH 25% și la aceasta se adaugă o soluție filtrată de 2,2 g acetat de Fe (III), obținut după metoda lui Weinland și Gussmann [4], în 26 cm³ H_2O . Imediat se separă în cantitate mare o substanță cristalină de culoare brună, care se filtrează la trompă și se spală cu alcool pînă cînd filtratul începe să se coloreze în violet. Substanța se usucă în vid pe H_2SO_4 concentrat, timp de 4 ore.

Substanțele obținute prin cuplarea $[\text{Fe}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3](\text{NH}_4)_3$ cu diferite ammine complexe de Co, Cr și Fe sînt în majoritatea cazurilor amorfe, foarte intens colorate și destul de stabile. Cu timpul se descompun, colorîndu-se în negru, probabil din cauza oxidării pirocatechinei. Sînt în general foarte greu solubile în apă și alcool. Sînt descompuse de acizi și hidroxizi alcalini.

Pentru analiza acestor substanțe care conțin în moleculă fier, cobalt sau crom și azot, s-a procedat astfel :

Substanța s-a dezagregat cu acidul lui Caro (H_2SO_4 și perhidrol) mai întâi la rece, iar apoi s-a încălzit pe baie de apă pentru eliminarea excesului de perhidrol. Soluția s-a evaporat pentru eliminarea acidului sulfuric. Apoi, în cazul când au fost în prezență fier și cobalt s-au separat cu piridină [5] precipitându-se fierul sub formă de oxid de Fe (III) hidratat, care s-a calcinat la Fe_2O_3 , iar în filtrat s-a determinat cobaltul sub formă de $[\text{CoPy}_4(\text{SCN})_2]$ [6].

În cazul când au fost în prezență fier și crom, separarea acestora s-a făcut cu perhidrol și amoniac precipitându-se fierul ca oxid de Fe (III) hidratat, iar cromul care se găsea în filtrat sub formă de CrO_4^{2-} , s-a redus la Cr^{3+} , cu HCl și alcool, și s-a precipitat cu amoniac, ca oxid de crom hidratat.

Azotul din amoniacați s-a determinat prin distilare cu hidroxid de sodiu.

Pentru determinarea azotului din compușii conținând etilendiamină nu s-a putut utiliza metoda de dezagregare Kjeldahl cu sulfat de cupru, sulfat de potasiu și acid sulfuric concentrat, deoarece se obțineau rezultate mai mici. În acest caz s-a făcut dezagregarea cu sulfat de potasiu, sulfat de mercur (II), selen roșu și acid sulfuric concentrat.

Azotul din compușii, conținând o-fenantrolină și α, α' - dipiridil, s-a determinat prin microcombustie, după D u b s k y și P r e g l.

1 — $[\text{Fe}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3] [\text{Co en}_3]$

Se dizolvă 0,35 g $[\text{Co en}_3] \text{Cl}_3$ în 4 cm^3 apă și se adaugă la o soluție de 0,4 g $[\text{Fe}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3] (\text{NH}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ în 7 cm^3 apă. Se separă imediat un precipitat abundent de culoare brună-vișinie, care se filtrează la trompă și se spală cu apă pînă cînd filtratul trece incolor, apoi de trei ori cu alcool. Se usucă pe placă de porțelan poros.

Substanța este insolubilă în apă și alcool.

Analize

Fier

		Găsit	Calculat
S = 0,1338 g	$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,0175 \text{ g}$	Fe % = 9,14	Fe % = 9,02
S = 0,1000 g	$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,0128 \text{ g}$	Fe % = 8,95	

Cobalt

S = 0,1338 g	$[\text{CoPy}_4(\text{SCN})_2] = 0,1012 \text{ g}$	Co % = 9,07	Co % = 9,51
S = 0,1000 g	$[\text{CoPy}_4(\text{SCN})_2] = 0,0807 \text{ g}$	Co % = 9,68	

Azot

S = 0,0794 g	$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ N}/10 = 7,55 \text{ cm}^3$	N % = 13,32	N % = 13,56
S = 0,0764 g	$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ N}/10 = 7,44 \text{ cm}^3$	N % = 13,64	

2 — $[\text{Fe}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)] (\text{Cr en}_3)$

O soluție de 0,35 g $[\text{Cr en}_3] \text{Cl}_3 \cdot 3 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ în 4 cm^3 apă se toarnă peste soluția de 0,3 g $[\text{Fe}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3] (\text{NH}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ în 4 cm^3 apă. Se obține un precipitat de culoare brună-vișinie, care se filtrează la trompă.

Se spală de trei ori cu apă, apoi de trei ori cu alcool. Se usucă pe placă de porțelan poros.

Substanța este ceva solubilă în apă, insolubilă în alcool.

Analize

Fier

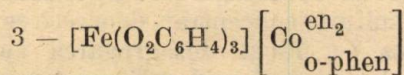
		Găsit	Calculat
S = 0,1304 g	Fe ₂ O ₃ = 0,0173 g	Fe % = 9,28	Fe % = 9,12
S = 0,1156 g	Fe ₂ O ₃ = 0,0149 g	Fe % = 9,02	
S = 0,1147 g	Fe ₂ O ₃ = 0,0147 g	Fe % = 8,96	

Crom

S = 0,1304 g	Cr ₂ O ₃ = 0,0156 g	Cr % = 8,19	Cr % = 8,49
S = 0,1156 g	Cr ₂ O ₃ = 0,0140 g	Cr % = 8,28	
S = 0,1147 g	Cr ₂ O ₃ = 0,0141 g	Cr % = 8,37	

Azot

S = 0,0483 g	H ₂ SO ₄ N/10 = 4,72 cm ³	N % = 13,69	N % = 13,72
S = 0,010660 g	V = 1,24 cm ³	P = 756,9 mm t = 22°C	N % = 13,40



Se dizolvă 0,55 g $\left[\text{Co}^{\text{en}_2}_{\text{o-phen}} \right] \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ în 30 cm³ apă și

această soluție se adaugă la o soluție de 0,4 g $[\text{Fe}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3](\text{NH}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ în 4 cm³ apă. Precipitatul brun format se filtrează imediat la trompă și se spală de 4—5 ori cu apă, apoi de 3 ori cu alcool. Se usucă pe placă de porțelan poros.

Substanța este destul de greu solubilă în apă și alcool.

Deoarece substanța reține mecanic apă, s-a uscat în vid pe P₂O₅ înainte de a se lua probele pentru analize.

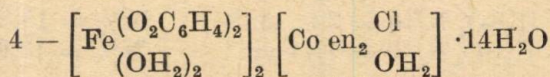
Analize

Fier

		Găsit	Calculat
S = 0,1097 g	Fe ₂ O ₃ = 0,0121 g	Fe % = 7,89	Fe % = 7,55
S = 0,1009 g	Fe ₂ O ₃ = 0,0108 g	Fe % = 7,49	

Cobalt

S = 0,1097 g	[CoPy ₄ (SCN) ₂] = 0,0708 g	Co % = 7,74	Co % = 7,97
S = 0,1009 g	[CoPy ₄ (SCN) ₂] = 0,0642 g	Co % = 7,63	



La o soluție de 0,4 g $[\text{Fe}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3](\text{NH}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dizolvat în 4 cm³ apă se adaugă o soluție de 0,5 g $[\text{Co}^{\text{en}_2}_{\text{OH}_2}] \text{SO}_4 \cdot 1 \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ în 40 cm³ apă. Se separă imediat un precipitat de culoare neagră, care se filtrează la trompă și se spală de trei ori cu apă, apoi de trei ori cu alcool.

Se usucă la aer pe placă de porțelan poros.

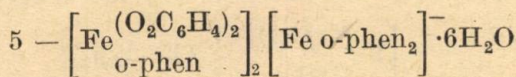
Analize

Fier

		<u>Găsit</u>	<u>Calculat</u>
S = 0,1067 g	Fe ₂ O ₃ = 0,0195 g	Fe % = 10,15	Fe % = 10,14
S = 0,1269 g	Fe ₂ O ₃ = 0,0183 g	Fe % = 10,09	

Cobalt

S = 0,1718 g	[CoPy ₄ (SCN) ₂] = 0,0806 g	Co % = 5,63	Co % = 5,36
S = 0,1269 g	[CoPy ₄ (SCN) ₂] = 0,0574 g	Co % = 5,42	



Se dizolvă 0,4 g Fe SO₄ · (NH₄)₂SO₄ · 6H₂O în 3 cm³ apă și se adaugă 0,6 g o-fenantrolină. Apoi se adaugă încă 6 cm³ apă pentru a se dizolva fenantrolina. Această soluție se toarnă peste o soluție de 0,3 g [Fe(O₂C₆H₄)₃] (NH₄)₃ · H₂O în 4 cm³ apă. Se formează un precipitat de culoare neagră-roșietică. Se filtrează la trompă, se spală de 4—5 ori cu apă, apoi de 4—5 ori cu alcool. Se usucă pe placă de porțelan poros.

Substanța este puțin solubilă în apă și alcool.

Analize

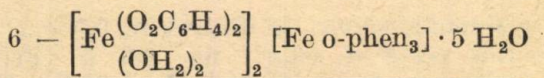
Fier

		<u>Găsit</u>	<u>Calculat</u>
S = 0,1171 g	Fe ₂ O ₃ = 0,0197 g	Fe % = 11,76	Fe % = 11,72
S = 0,1302 g	Fe ₂ O ₃ = 0,0220 g	Fe % = 11,83	„ —
S = 0,1145 g	Fe ₂ O ₃ = 0,0196 g	Fe % = 11,98	„ —
S = 0,1103 g	Fe ₂ O ₃ = 0,0185 g	Fe % = 11,73	„ —

Azot (Dubsky)

S = 0,014370 g	V = 0,936 cm ³	P = 757,4 mm
S = 0,013410 g	V = 0,87 cm ³	P = 756,9 mm
S = 0,013069 g	V = 0,845 cm ³	P = 758,9 mm

	<u>Găsit</u>	<u>Calculat</u>
t = 23°C	N % = 7,48	N % = 7,84
t = 22,5°C	N % = 7,48	„ —
t = 21,5°C	N % = 7,48	„ —



Se dizolvă 0,5 g sare Mohr în 3 cm³ apă și la aceasta se adaugă 0,6 g o-fenantrolină și încă 6 cm³ apă.

Soluția se toarnă peste o soluție de 0,3 g [Fe(O₂C₆H₄)₃] (NH₄)₃ · H₂O în 4 cm³ apă. Se separă o substanță de culoare neagră-roșietică, care se filtrează la trompă și se spală de 4 ori cu apă, apoi de 4—5 ori cu alcool.

Substanța este ceva solubilă în apă și alcool.

Analize

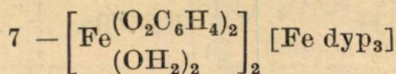
<i>Fier</i>		<u>Găsit</u>	<u>Calculat</u>
S = 0,1409 g	Fe ₂ O ₃ = 0,0253 g	Fe % = 12,56	Fe % = 12,86
S = 0,1019 g	Fe ₂ O ₃ = 0,0182 g	Fe % = 12,50	

Azot (Pregl)

S = 0,007189 g, V = 0,446 cm³, P = 756,3 mm t = 29°C N % = 6,96 N % = 6,53

Carbon

	<u>Găsit</u>	<u>Calculat</u>
S = 0,009499 g	CO ₂ = 0,019416 g	C % = 56,04
		C % = 55,97



La o soluție de 0,36 g FeSO₄ · (NH₄)₂SO₄ · 6H₂O în 5 cm³ apă se adaugă 0,45 g αα'-dipiridil și încă 25 cm³ apă. Soluția filtrată se adaugă la o soluție de 0,3 g [Fe(O₂C₆H₄)₃] (NH₄)₃ · H₂O în 4 cm³ apă. Substanța de colorare neagră-roșietică formată se filtrează și se spală de 3—4 ori cu apă, apoi de 4—5 ori cu alcool.

Substanța este destul de solubilă în apă, mai greu solubilă în alcool.

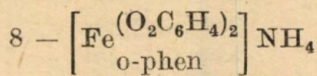
Analize

<i>Fier</i>		<u>Găsit</u>	<u>Calculat</u>
S = 0,1020 g	Fe ₂ O ₃ = 0,0209 g	Fe % = 14,33	Fe % = 14,70
S = 0,1244 g	Fe ₂ O ₃ = 0,0255 g	Fe % = 14,33	„ —
S = 0,1094 g	Fe ₂ O ₃ = 0,0223 g	Fe % = 14,25	„ —
S = 0,1248 g	Fe ₂ O ₃ = 0,0253 g	Fe % = 14,17	„ —

Azot (Dubsky)

S = 0,008501 g	V = 0,566 cm ³	P = 763 mm
S = 0,008737 g	V = 0,592 cm ³	P = 761 mm
S = 0,009707 g	V = 0,625 cm ³	P = 749 mm

	<u>Găsit</u>	<u>Calculat</u>
t = 23°C	N % = 7,76	N % = 7,37
t = 20°C	N % = 7,55	
t = 23,5°C	N % = 7,32	



a) 0,13 g o-fenantrolină se dizolvă în 0,5 cm³ alcool și această soluție se toarnă peste o soluție de 0,3 g [Fe(O₂C₆H₄)₃] (NH₄)₃ · H₂O în 3 cm³ apă. (rap. 1 mol [Fe(O₂C₆H₄)₃] (NH₄)₃ · H₂O : 1 mol o-fenantrolină). Se separă un precipitat de colorare albastră-nchis. Se filtrează la trompă, se spală de 3—4 ori cu apă, apoi de 3—4 ori cu alcool. Se usucă pe placă de porțelan poros.

Substanța este destul de solubilă în apă cu colorare albastră, mai greu solubilă în alcool.

Analize*Fier*

S = 0,1085 g $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,0177 \text{ g}$ $\text{Fe}\% = 11,40$ $\text{Fe}\% = 11,87$
 S = 0,1127 g $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,0184 \text{ g}$ $\text{Fe}\% = 11,42$

Azot (Dubsky)

S = 0,013610 g V = 1,055 cm^3 P = 760 mm t = 21° N°/o = 9,00 N°/o = 8,94

b) Se dizolvă 0,24 g o-fenantrolină în 1 cm^3 alcool și această soluție se toarnă peste o soluție de 0,3 g $[\text{Fe}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3](\text{NH}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ în 3 cm^3 apă. (rap. 1 mol $[\text{Fe}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3](\text{NH}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 2 mol o-fenantrolină). Se separă o substanță de colorare albastră închis. Se filtrează, se spală cu apă și apoi cu alcool. Se usucă pe placă de porțelan poros.

Analize*Fier*

		<u>Găsit</u>	<u>Calculat</u>
S = 0,1358 g	$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,0221 \text{ g}$	$\text{Fe}\% = 11,38$	$\text{Fe}\% = 11,87$

Azot (Dubsky)

S = 0,010433 g V = 0,829 cm^3 P = 768,6 mm t = 20°
 N°/o = 9,35 N°/o = 8,94

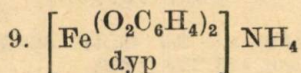
c) Se dizolvă 0,36 g o-fenantrolină în 1,5 cm^3 alcool și această soluție se toarnă peste o soluție de 0,3 g $[\text{Fe}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3](\text{NH}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ în 3 cm^3 apă. (1 mol $[\text{Fe}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3](\text{NH}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 3 mol o-fenantrolină) Se formează o substanță de colorare albastră închis, care se filtrează imediat. Se spală de 3—4 ori cu apă apoi, de 3—4 ori cu alcool. Se usucă pe placă de porțelan poros.

Fier

		<u>Găsit</u>	<u>Calculat</u>
S = 0,1004 g	$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,0163 \text{ g}$	$\text{Fe}\% = 11,36$	$\text{Fe}\% = 11,87$
S = 0,1071 g	$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,0175 \text{ g}$	$\text{Fe}\% = 11,42$	„ —

Azot (Pregl)

		<u>Găsit</u>	<u>Calculat</u>
S = 0,007274 g	V = 0,578 cm^3 P = 758,5 mm t = 27,5°C	N°/o = 9.	N°/o = 8,94



a) Soluția conținând 0,102 g α, α' -dipiridil dizolvate în 1 cm^3 alcool se toarnă peste o soluție de 0,3 g $[\text{Fe}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3](\text{NH}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ în 3 cm^3 apă. (1 mol $[\text{Fe}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3](\text{NH}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 1 mol α, α' -dipiridil). Se formează o substanță de colorare neagră, care se filtrează la trompă. Se spală cu apă, apoi cu alcool. Se usucă pe placă de porțelan poros. Substanța este greu solubilă în apă și alcool.

Analize*Fier*

		<u>Găsit</u>	<u>Calculat</u>
S = 0,1146 g	$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,0206 \text{ g}$	$\text{Fe}\% = 12,57$	$\text{Fe}\% = 12,52$

Azot (Dubsky)

		<u>Găsit</u>	<u>Calculat</u>
S = 0,011570 g	V = 0,939 cm^3 P = 755 mm t = 21°C	N°/o = 9,36	N°/o = 9,42

b) Se dizolvă 0,14 g α, α' -dipiridil în 1,5 cm³ alcool și se adaugă la o soluție de 0,2 g $[\text{Fe}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3](\text{NH}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ în 2,5 cm³ apă. (1 mol $[\text{Fe}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3](\text{NH}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 2 mol α, α' -dipiridil) Se separă o substanță de colorare neagră care se filtrează la trompă, se spală cu apă și apoi cu alcool.

Analize

Fer

		<u>Găsit</u>	<u>Calculat</u>
S = 0,0830 g	Fe ₂ O ₃ = 0,0153 g	Fe% = 12,89	Fe% = 12,52

Azot (Dubsky)

S = 0,005618 g	V = 0,51 cm ³	P = 757,5 mm	t = 22,4°C
		<u>Găsit</u>	<u>Calculat</u>
		N% = 10,46	N% = 9,42

c) Se dizolvă 0,2 g α, α' -dipiridil în 2 cm³ alcool și se adaugă la o soluție de 0,2 g $[\text{Fe}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3](\text{NH}_4)_3$ în 2,5 cm³ apă (1 mol $[\text{Fe}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3](\text{NH}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 3 mol α, α' -dipiridil). Se obține o substanță de colorare neagră. Se filtrează la trompă, se spală cu apă și apoi cu alcool.

Fer

		<u>Găsit</u>	<u>Calculat</u>
S = 0,1196 g	Fe ₂ O ₃ = 0,0214 g	Fe% = 12,51	Fe% = 12,52

Azot (Dubsky)

S = 0,012480 g	V = 1,08 cm ³	F = 761,9 mm	t = 19,5°C
		<u>Găsit</u>	<u>Calculat</u>
		N% = 10,12	N% = 9,42

După cum se vede din rezultatele analitice procente de azot găsite sînt mai mari decît cele calculate, în cazul sintezelor b și c, ceea ce dovedește că substanțele obținute sînt impurificate cu α, α' -dipiridil.

Primit de redacție la 15 iulie 1957.

Laboratorul de chimie anorganică
Facultatea de chimie

BIBLIOGRAFIE

1. R.F. Weinland u. K. Binder, Ber. 45, 148, (1912)
2. H. Reihlen, Z. anorg. Chem. 123, 173 (1922)
3. K. Binder, Z. f. anal. Chem. 66,1 (1925)
4. R.F. Weinland u. E. Gussmann, Z. anorg. Chem. 67,250, (1910)
5. P. Spacu, Compt. rend. 200, 1595, (1935)
6. G. Spacu, Bul. Soc. de științe Cluj 1,318,331, (1922) Z.f. anal. Chem. 71,97, (1927) C.A. 30 II (1927)

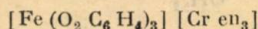
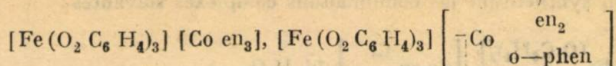
ИССЛЕДОВАНИЕ НА КОМПЛЕКСНЫХ МЕТАЛОПИРОКАТЕКИНАТЫХ

1. КОМПЛЕКСНЫЕ Fe (III) ПИРОКАТЕКИНАТЫ

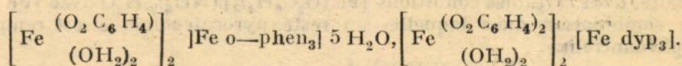
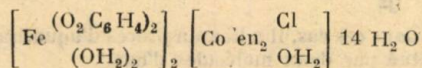
В исследовании на комплексных Fe (III) пирокатекинатах, мы преследовали установить по химическим путем, существование аниона $[\text{Fe}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3]^{3-}$ в растворе, при реакции вещества $[\text{Fe}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3](\text{NH}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с различными комплексными аминами.

При реакции с аминами: $[\text{Co en}_3] \text{Cl}_3, \left[\begin{array}{c} \text{Co en}_2 \\ \text{o-phen} \end{array} \right] \text{Cl}, \text{SO}_4, 2 \text{H}_2\text{O}, [\text{Cr en}_3] \text{Cl}_3 \cdot 3\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$

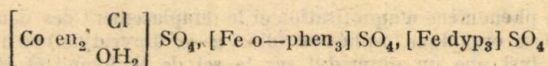
мы установили существование аниона $[\text{Fe}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3]^{3-}$ в виде комплексных соединений:



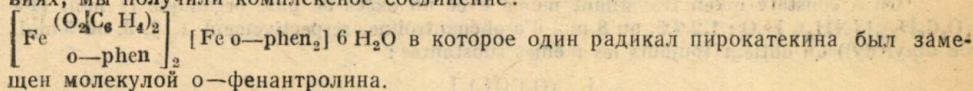
Тоже, мы установили существование аниона $\left[\text{Fe} \begin{array}{c} (\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2 \\ (\text{OH}_2)_2 \end{array} \right]^{2-}$ в виде комплексных соединений:



при реакции $[\text{Fe}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3] (\text{NH}_4)_3 \text{H}_2\text{O}$ с комплексными аминами



При реакции $[\text{Fe}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3] (\text{NH}_4)_3 \text{H}_2\text{O}$ с $[\text{Fe o-phen}_3] \text{SO}_4$ в определенных условиях, мы получили комплексное соединение:



Мы исследовали, тоже, действие о-фенантролина и α, α' дипиридила на $[\text{Fe}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3] (\text{NH}_4)_3$ и наблюдали что работая с различными количествами о-фенантролина и α, α' дипиридила (т. е. 1 мол. $[\text{Fe}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3] (\text{NH}_4)_3$: 1, 2, 3, 5, 8 мол. о-фенантролина и 1 мол. $[\text{Fe}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3] (\text{NH}_4)_3$: 1, 2, 3, 5 мол. α, α' дипиридила) получается тоже соединение: $\left[\text{Fe} \begin{array}{c} (\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2 \\ \text{o-phen} \end{array} \right] \text{NH}_4$, соответственно $\left[\text{Fe} \begin{array}{c} (\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2 \\ \text{dyp} \end{array} \right] \text{NH}_4$ в которых один радикал пирокатехина был замещен молекулой о-фенантролина, соответственно дипиридила.

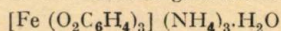
ÉTUDE SUR LES METALOPYROCATECHINATES COMPLEXES

Note Iere. Pyrocatechinates complexes du fer (III)

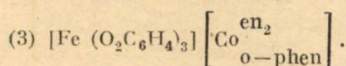
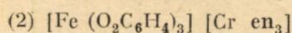
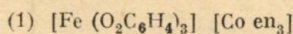
Résumé

L'étude entreprise sur les tripyrocatechinates complexes du fer (III) a eu pour objet de mettre en évidence, par voie chimique l'ion $[\text{Fe}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3]^{3-}$ ainsi que d'augmenter la stabilité de la combinaison $[\text{Fe}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3] (\text{NH}_4)_3$ par réaction de double échange entre celle-ci et diverses amines complexes.

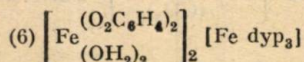
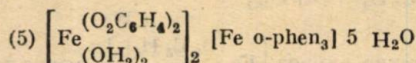
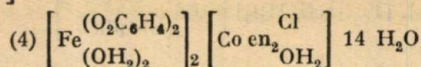
En utilisant cette réaction de double échange entre la substance



et les amines $[\text{Co en}_3] \text{Cl}_3$, $[\text{Cr en}_3] \text{Cl}_3$ $31/2 \text{ H}_2\text{O}$ et $\left[\begin{array}{c} \text{en}_2 \\ \text{o-phen} \end{array} \right] \text{Cl} \text{SO}_4 2\text{H}_2\text{O}$ on a mis en évidence l'anion $[\text{Fe}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3]^{3-}$ sous la forme des combinaisons;

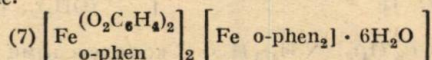


De même on a pu mettre en évidence l'existence, en solution aqueuse, de l'anion $\left[\text{Fe} \left(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4 \right)_2 \right]^-$ en synthétisant les combinaisons complexes suivantes :

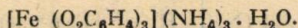


Comme on peut voir, dans ces cas, il a lieu un proces d'aquotisation le reste pyrocatechinique bivalent étant substitué par deux molécules d'eau.

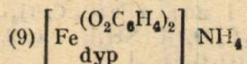
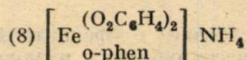
Si on traite, dans certaines conditions $[\text{Fe} (\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3] (\text{NH}_4)_3 \text{ H}_2\text{O}$ avec $[\text{Fe o-phen}] \text{ SO}_4$ on obtient la combinaison dans laquelle, un reste pyrocatechinique est remplacé par une molécule d'o-phénantroline.



Pour élucider le phénomène d'aquotisation et le remplacement des deux molécules d'eau par une molécule de base organique (o-phénantroline, α - α' dipyridyle.) on a étudié l'action de de l'o-phénantroline ainsi que du dipyridyl sur le sel de Weinland et Binder



On a constaté qu'en travaillant même avec un excès de base organique (1 mol. $[\text{Fe} (\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3] (\text{NH}_4)_3 \text{ H}_2\text{O}$: 1.2.3.5. ou 8 mol d'o-phénantroline, respectivement 1, 2, 3, ou 5 mol. de dipyridyl) on obtient toujours les mêmes substances :



Seulement il faut mentionner, que dans les cas où l'excès de la base organique est trop grand (3,5 ou 8 mol.) les substances (8) et (9) sont impurifiées avec de la base organique.

CONTRIBUȚII LA DOZAREA GRAVIMETRICA A CHININEI ȘI CINCONINEI CU SARE REINECKE

P. SPACU, EL. RĂDULESCU și C. IANCU

În literatură se cunosc mai multe metode de dozare a chininei și cinconinei bazate pe determinări gravimetrice, volumetrice și fizico-chimice.

Numărul mare de metode și varietatea de principii pe care se bazează acestea, arată importanța acestei probleme pentru chimia analitică.

Vom cita cele mai importante metode :

- determinări gravimetrice : [1], [2], [3], [4], [5],
- determinări volumetrice : [6], [7], [8], [9], [10], [26]
- determinări fizico-chimice [11], [12], [13], [14], [15], [16], [17], [18], [19], [26].

Încă de foarte mult timp s-au făcut diferite încercări pentru identificarea sau dozarea alcaloizilor cu sarea lui Reinecke.

Astfel, în 1892 Christensen [20] arată că o serie de alcaloizi ca brucina, stricnina, cinconina, chinina, morfina, etc., dau precipitate colorate cu sarea lui Reinecke.

În 1927 L. Rosenthaler [21] indică sarea lui Reinecke ca reactiv pentru identificarea unor alcaloizi, în cantități mici.

În 1937 H. Carlsohn și F. Rathmann [22] au sintetizat reineckati de papaverină, nicotină, cinconină.

În 1939 P. Duquenois și M. Faller [23] fac un studiu asupra posibilității de utilizare a sării lui Reinecke pentru determinarea cantitativă gravimetrică a unor alcaloizi și baze organice ca : homatropina, scopolamina, cocaina, chinina, chinidina, cinconina, morfina, brucina, pilocarpina, nicotina.

În acest studiu nu sînt menționate date experimentale decît foarte sumar pentru pilocarpină și brucină. De altfel din acest articol rezultă că autorii, pe baza datelor experimentale obținute în metodele gravimetrice în condițiile aplicate de ei, nu au avut în general rezultate mulțumitoare și au preferat să utilizeze metoda colorimetrică, care dă totuși o eroare de $\pm 6\%$.

În continuarea cercetărilor unuia dintre noi asupra dozării benzidinei, acridinei, urotropinei, hidrazidei acidului izonicotinic și a diferiților cationi, folosind sarea lui Reinecke, [24], [25] am încercat să dozăm cantitativ chinina și cinconina cu acelaș reactiv.

Menționăm faptul că respectînd condițiile de lucru indicate în lucrarea lui P. Duquenois și M. Faller, citată mai sus, pentru determinarea gravimetrică a acestor alcaloizi și anume : pH-ul soluției, concentrația

reactivului, apa de spălare și temperatura de lucru nu am obținut nici pe departe rezultate satisfăcătoare.

În cele ce urmează dăm condițiile pentru determinarea gravimetrică a cinconinei și chininei prin precipitare cu tetratiocianatodiaminocromat (III) de amoniu, $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (sarea lui Reinecke).

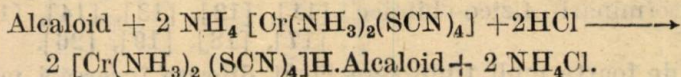
Înainte de a stabili condițiile de lucru pentru o precipitare cât mai completă a chininei și cinconinei am procedat la analiza precipitatului obținut prin adăugarea unei soluții 0,5% de sare Reinecke la o soluție puternic clorhidrică a alcaloidului. Analiza precipitatului de reineckat de cinconină s-a făcut prin dozarea cromului sub formă de Cr_2O_3 și a azotului amoniacal. Datele obținute sînt următoarele :

Cr% calculat : 11,20 N% calculat : 6,00

Cr% găsit : 11,18 N% găsit : 6,10

Rezultatele analizelor au condus la concluzia că au fost adăugate 2 molecule de sare Reinecke la o moleculă de chinină sau cinconină. Acest lucru era de așteptat, deoarece ambii alcaloizi conțin în moleculă doi atomi de azot. De altfel structura celor doi alcaloizi fiind foarte asemănătoare, dau reacții identice și îndreptățesc rezultatele analizei efectuate de noi.

Precipitarea chininei sau a cinconinei are loc după reacția :



Pentru a obține rezultate cât mai exacte la dozarea gravimetrică a chininei și cinconinei este necesar să se lucreze în mediu puternic acid, cînd precipită, după reacția de mai sus, acidul corespunzător sării lui Reinecke cu alcaloidul respectiv.

Modul de lucru : într-un pahar de laborator de 100 ml se ia un volum măsurat, dintr-o soluție clorhidrică de cinconină sau chinină, care să conțină între 0,015 — 0,05 g alcaloid. Se diluează proba la 40 ml și se acidulează cu 1—2 ml HCl conc.

Precipitarea se face la temperatura camerei cu o soluție 0,5% de sare Reinecke proaspăt preparată. Reactivul trebuie adăugat în exces, astfel încît soluția limpede de deasupra precipitatului să fie colorată în roz. Se formează un precipitat roz-violaceu, care se filtrează după 15 min. pe un creuzet de porțelan cu masă filtrantă A_2 . Precipitatul este antrenat

Tabela 1

Dozarea cinconinei :

Nr.	ml sol.	g alcaloid luat la analiză	g. precipit. cîntărit g	g. alcaloid găsit	dif.	dif. %
1	5	0,0120	0,0380	0,0120	—	—
2	10	0,0241	0,0765	0,0241	—	—
3	8	0,0192	0,0608	0,0192	—	—
4	5	0,0120	0,0380	0,0120	—	—
5	3	0,0072	0,0226	0,0072	—	—
6	4	0,0096	0,0304	0,0096	—	—

cu o soluție 0,1% de sare Reinecke, iar la sfârșit se spală cu doi pînă la trei ml apă distilată. Se usucă apoi precipitatul în etuvă la 105°C timp de 30 min. și se cîntărește.

Factorul de conversiune : pentru chinină : 0,3366
pentru cinconină : 0,3154

Observație : deoarece precipitatele respective sînt solubile în alcool, nu s-a putut efectua determinarea prin uscare în vid.

Tabela 2

Dozarea chininei :

Nr.	g alcaloid luat la analiză	g. precipit. cîntărit	g alcaloid găsit	dif.	dif %
1	0,0128	0,0380	0,0128	—	—
2	0,0152	0,0451	0,0152	—	—
3	0,0172	0,0512	0,0172	—	—
4	0,0260	0,0772	0,0260	—	—
5	0,0170	0,0504	0,0170	—	—
6	0,0121	0,0360	0,0121	—	—
7	0,0142	0,0424	0,0142	—	—
8	0,0396	0,1176	0,0396	—	—
9	0,0180	0,0537	0,0180	—	—

Primit la redacție la 15 iulie 1957

Laboratorul de chimie anorganică
Facultatea de chimie

BIBLIOGRAFIE

1. J.G. Kramers, Ch. Ztr. Blt. 602 II (1896)
2. M. Vigneron, Ch. Ztr. Blt. 1193 II (1905); 844 (1) I (1910)
3. M. Niski, Ch. Ztr. Blt. 758 I (1909).
4. L. David, Pharm. Zgt. 71.26 (1926)
5. V.A. Christensen, Ch. Ztr. Blt. 410 I (1949)
6. Seaton u. H.D. Richmond, Ch. Ztr. Blt. 741 I (1890)
7. E. Richter, Ch. Ztr. Blt. 194 (1) I (1913)
8. E. Richter Ch. Ztr. Blt. 288 (1) II (1915)
9. M.J. Papavassilion, Ch. Ztr. Blt. 3207 I (1932)
10. R. Dietzel u. W. Paul, Ch. Ztr. Blt. 3365 I (1936)
11. C. Royahn u. R. Seifert, Ch. Ztr. Blt. 976 I (1931)
12. Ch. Lapp, Ch. Ztr. Blt. 3020 II (1933)
13. P. Steiner, Ch. Ztr. Blt. 1559 II (1924)
14. M.L. Holt u. L. Kahlenberg, Ch. Ztr. Blt. 2370 I (1931)
15. C. Morton, Ch. Ztr. Blt. 1557 II (1926)
16. A.J. Kosstjakov Ch. Ztr. Blt. 5577 (1954)
17. K. Hrynakowski, u. F. Modrzejewski, Ch. Ztr. Blt. 589 I (1936)
18. F. Reimers, K.B. Gottlieb u. V.A. Christensen, Ch. Ztr. Blt. 226 I (1949)
19. J. Zyka, Ch. Ztr. Blt. 9-54 (1956)
20. O. T. Christensen J. prakt. Chem. 45 213, 356 (1892)
21. L. Rosenthaler, C. A. 1867 (1927); 465 (1930)
22. H. Carlsohn u. F. Rathmann, C. A. 366 (1937)
23. P. Duquenois et. M. Faller, Bull. Soc. Chim. France [5], 998, (1939).
24. P. Spacu, Gr. Teodorescu Rev. de chimie Nr. 1 p. 42 (1957)
25. P. Spacu M. Brașoveanuși V. Spiridonescu. Comun. Acad. R.P.R. Tom. III, Nr. 5-6, p. 217 (1953)
26. F. Machovicova, Ch. Ztr. Blt. 1562 (1954)

КОНТРИБУЦИИ НА ГРАВИМЕТРИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ХИНИНА И ЦИНКОНИНА СОЛЮ РЕЙНЕКЕ

В этой работе мы даем условия для гравиметрического определения хинина и цинконина при осаждении в сильном кислом растворе с помощью соли Рейнеке. Этих двух алкалоидов осаждают как $2[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]H$. алкалоид, которое взвешивается.

CONTRIBUTIONS AU DOSAGE GRAVIMÉTRIQUE DE LA QUININE ET DE LA CINCHONINE AVEC LE SEL DE REINECKE

Résumé

Dans cette note on donne les conditions pour le dosage gravimétrique de la quinine et de la cinchonine en les précipitant en milieu fortement acide. avec le sel de Reinecke. Ces deux alcaloïdes précipitent sous forme de la combinaison $2 [Cr (NH_3)_2 (SCN)_4] H$. alcaloïde

A la solution chlorhydrique qui contient l'alcaloïde respectif on ajoute 1-2 ml HCl conc. et puis une solution 0,5 % de réactif en excès; on filtre le précipité sur un creusé filtrant, on le lave avec une solution de réactif 0,1 %, ensuite avec de l'eau, et on le sèche à l'étuve, 30 min.

O NOUĂ METODĂ PENTRU DOZAREA MICROGRAVIMETRICĂ A COBALTULUI

SEPARAREA ȘI DOZAREA ÎN PREZENȚA NICHELULUI

TH. I. PIRTEA și POLLY BUCȘAN

Metodele cunoscute pînă astăzi și utilizate pentru dozarea microgravimetrică a cobaltului, se bazează pe metodele utilizate pentru dozarea macrogravimetrică a acestui element. Dintre acestea menționăm : metoda de dozare sub formă de pirofosfat de cobalt $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [1] [2], obținut prin calcinarea precipitatului de fosfat de cobalt și amoniu ; metoda de dozare sub forma de antranilat de cobalt $\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2$ [3], prin uscarea precipitatului la $120 - 130^\circ$; metoda prin care cobaltul este precipitat cu α -nitrozo- β -naftol și dozat sub forma combinației $\text{Co}[\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}(\text{NO})]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, după uscare la temperatura de 130° [4].

Pentru dozarea cobaltului în prezența nichelului se cunoaște o metodă prin care separarea se efectuează cu ajutorul etilendiaminei (5) sau a trietanolaminei [6], cînd nichelul precipită, iar cobaltul rămîne în soluție. Se separă astfel și apoi se dozează cobaltul după una din metodele cunoscute.

În ultimul timp, a fost instituită o metodă macrogravimetrică pentru dozarea cobaltului sub forma combinației complexe $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, atît cînd se găsește singur în soluție, cît și în cazul cînd se găsește și în prezența nichelului (7). În lucrarea de față s-au stabilit condițiile pentru utilizarea acestei metode și pentru dozarea microgravimetrică a cobaltului.

În principiu, metoda constă în trecerea cationului de cobalt Co^{2+} , în anionul complex $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, ca de obicei, prin tratarea soluției ce conține ionii de Co^{2+} , cu azotit de sodiu, acid acetic și apoi cu un exces de azotit de sodiu, obținîndu-se astfel hexanitrocobaltiatul de sodiu. Prin tratarea ulterioară a soluției cu o soluție apoasă, saturată la temperatura obișnuită, de clorohexamină de cobalt $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, se precipită imediat combinația complexă $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, insolubilă, cristalină și de culoare galbenă. Precipitatul obținut se filtrează imediat, se spală în condițiile stabilite de metodă, iar la sfîrșit se spală cu alcool și eter absolut și se usucă în exicatorul de vid.

Modul de lucru. Se ia într-un micropahar (sau într-un vas F. Emich), cu ajutorul unei microbiurete, $0,1 - 2$ ml dintr-o soluție care conține azotat sau clorură de cobalt. Se adaugă $0,2 - 0,5$ g NaNO_2 pur, în stare solidă, se agită puțin, pînă la completa lui dizolvare și se adaugă apoi $2 - 3$ picături de acid acetic concentrat. Se acoperă imediat cu o

sticlă ce ceas și se mai agită din când în când, timp de câteva minute, timp în care ionul Co^{2+} este oxidat complet în Co^{3+} . Se adaugă apoi, puțin câte puțin, un exces de NaNO_2 , fin pulverizat, pînă ce încetează sau se încetinește dezvoltarea de oxid de azot, iar azotitul cobaltic trece complet în hexanitrocobaltiat de sodiu $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Se adaugă apoi 1 — 2 ml soluție saturată de clorohexamina de cobalt $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ și se agită ușor timp de 5 minute. Imediat, sau după câteva minute, se formează un precipitat galben, cristalin, insolubil. Se lasă să stea 10 minute și apoi se filtrează printr-un microtub de filtrare. Precipitatul și pereții paharului se spală de 2—3 ori cu câte 0,5 — 1 ml dintr-o soluție 0,2 % de clorohexamină de cobalt și apoi de 2—3 ori cu câte 0,5 ml dintr-o soluție ce conține 6 ml alcool absolut și 4 ml apă distilată. Se spală apoi de 2 ori cu câte 0,3 ml alcool absolut, de 2 — 3 ori cu câte 0,5 ml eter absolut, se usucă 10 minute în exicatorul de vid și se cîntărește.

Factorul de transformare este 0,11884.

În tabela 1 sînt arătate rezultatele obținute. Pentru dozare s-a întrebuițat o soluție de azotat de cobalt ce conține 0,148 mg cobalt la 1 ml soluție.

Tabela 1

Nr. dozajelor	Soluție $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ luat ml	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ cîntărit mg	Co conținut mg	Co găsit mg	Dif. mg
1	2	2,487	0,296	0,295	—0,001
2	2	2,520	—	0,299	+0,003
3	2	2,516	—	0,298	+0,002
4	2	2,508	—	0,297	+0,001
5	2	2,488	—	0,296	—
6	1,5	1,823	0,222	0,217	—0,005
7	1,5	1,920	—	0,228	+0,006
8	1,5	1,860	—	0,221	—0,001
9	1,5	1,850	—	0,220	—0,002
10	1	1,290	0,148	0,153	+0,005
11	1	1,245	—	0,148	—
12	1	1,248	—	0,148	—
13	0,5	0,630	0,074	0,075	+0,001
14	0,5	0,632	—	0,075	+0,001
15	0,5	0,635	—	0,075	+0,001
16	0,3	0,380	0,045	0,045	—
17	0,3	0,373	0,045	0,044	—0,001
18	0,2	0,255	0,030	0,030	—
19	0,1	0,132	0,015	0,015	—

Dozarea microgravimetrică a cobaltului în prezența nichelului

Deoarece în condițiile în care reacționează ionii de cobalt, ionii de nichel nu reacționează cu clorohexamina de cobalt, metoda a putut fi extinsă și pentru separarea și dozarea microgravimetrică a cobaltului în prezența nichelului.

În principiu lucrarea se efectuează la fel ca și în cazul cînd cobaltul se găsește singur în soluția de analizat. Se recomandă, în acest caz, folosirea unui exces mai mare de reactiv și anume 2 — 3 ml soluție saturată de clorohexamină de cobalt.

În tabela 2 sînt arătate rezultatele obținute.

Tabela 2

Nr. dozajelor	Sol. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ luat ml	Sol. NiCl_2 luat ml	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ cântărit mg	Co conținut mg	Co găsit mg	Dif. mg
1	2	1	2,500	0,296	0,297	+0,001
2	2	0,5	2,510	—	0,298	+0,002
3	2	0,25	2,520	—	0,299	+0,003
4	2	0,25	2,525	—	0,300	+0,004
5	1	0,5	1,320	0,148	0,156	+0,008
6	1	1	1,320	—	0,156	+0,008
7	0,5	0,25	0,620	0,074	0,074	—
8	0,3	0,15	0,365	0,045	0,043	-0,002

Soluția de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ conține 0,148 mg Co la 1 ml soluție.

Soluția de NiCl_2 „ 36,740 mg Ni la 1 ml”

Concluzii

1. Se propune o metodă nouă pentru dozarea microgravimetrică a cobaltului sub forma combinației complexe $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

2. Metoda propusă prezintă avantaje față de toate metodele gravimetrice cunoscute pînă în prezent, deoarece este mult mai comodă și necesită puțin timp de lucru. Precipitarea se efectuează la temperatura obișnuită, filtrarea se face numai după câteva minute, iar uscarea precipitatului se face repede, în exicatorul de vid, după o prealabilă spălare cu alcool și eter absolut.

3. Metoda prezintă o bună precizie, deoarece combinația $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, utilizată pentru dozare, este foarte greu solubilă și are o greutate moleculară mare. Factorul de transformare este 0,11884.

4. Metoda propusă permite, fără nici o modificare, dozarea cobaltului în prezența nichelului.

Primit la redacție la 15 iulie 1957

Laboratorul de chimie anorganică și analitică
Facultatea de chimie

BIBLIOGRAFIE

1. Strebinger, R., Pollak, J., Mikrochem. 1926, t. 4, p. 17.
2. Pollak, J. Mikrochem. 1924, t. 2, p. 190.
3. Wenger, P., Cimerman Ch., Corbаз, A., Mikrochim. Acta 1937, t. 2, p. 314
Mikrochem. 1939, t. 27, p. 85.
4. Hecht, F., Korkisch F., Mikrochim. Acta 1938, t. 3, p. 313.
5. Weingarten G., C.A. 1939, t. 33, p. 1623.
6. Raymond E., Compt. rend. 1935, t. 200, p. 1850; C. A. 1935, t. 29, p. 5038
7. Pirtea, Th. I., Antonescu El., Revista de chimie, R.P.R. (București) 1957, t. VIII, nr. 9.

НОВЫЙ МЕТОД МИКРОВЕСОВОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОБАЛЬТА, ОПРЕДЕЛЕНИЕ В ПРИСУТСТВИИ НИКЕЛЯ

Предлагается новый метод микровесового определения кобальта в виде комплексного соединения $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Сущность метода следующее: Co^{2+} превращается обычным путем в комплексный анион $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, добавляя к раствору соли кобальта нитрит натрия, уксусную кислоту а потом избыток нирита натрия. Таким образом по-

лучают $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. При последующем обработке с водным, насыщенным раствором $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ образуется немедленно желтые, нерастворимые кристаллы комплексного соединения $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Осадок фильтруют, промывают абсолютным спиртом и эфиром, высушивают в эксикаторе в вакууме и потом всвешивают. Фактор пересчета 0,1188.

Предлагаемый метод точный и быстрый так как соединение $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ трудно растворимо и имеет большой молекулярный вес.

Описанным методом возможно определение кобальта в присутствии никеля, не изменяя условия работы.

UNE NOUVELLE MÉTHODE POUR LE DOSAGE MICROGRAVIMÉTRIQUE DU COBALT. DOSAGE EN PRÉSENCE DU NICKEL.

Résumé

On propose une nouvelle méthode pour le dosage microgravimétrique du cobalt sous forme de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

Le cation Co^{2+} est transformé, comme d'habitude, en l'anion complexe $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, en traitant la solution qui contient l'ion Co^{2+} avec du nitrite de sodium, de l'acide acétique et ensuite avec un excès de nitrite de sodium. On obtient ainsi le hexanitrocobaltate de sodium $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. En traitant ensuite avec une solution aqueuse saturée à la température ordinaire de chlorohexamine de cobalt $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ on précipite immédiatement la combinaison complexe $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, insoluble, cristalline, de couleur jaune. On filtre après quelques minutes. Le précipité lavé à l'alcool et à l'éther absolu et séché pendant 10' dans un exsiccateur à vide, est ensuite pesé. (Facteur = 0,1188).

Cette méthode est précise et rapide, parceque la combinaison $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ est difficilement soluble et possède un poids moléculaire élevé.

La méthode proposée permet aussi le dosage du cobalt en présence du nickel, sans autre modification.

METODA VOLUMETRICĂ PENTRU DOZAREA NITROFURANULUI (5-nitro-2-furfuraldehid-semicarbazona)

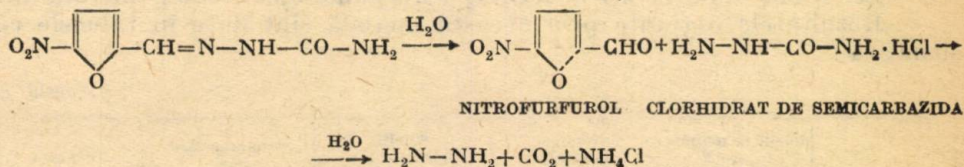
P. SPACU ȘI GR. TEODORESCU

În ultimii ani a devenit bine cunoscută acțiunea bacterică și bacteriostatică a nitrofuranului față de diferiți agenți patogeni [1,2,3,4,5,6,7,8,9].

Larga aplicare în terapeutică a diferitelor afecțiuni medico-chirurgicale, ca și lipsa curentă din mijloacele noastre de cercetare a unei metode de dozare, ne-a hotărât să stabilim un procedeu de determinare rapidă a acestei substanțe.

Întrucât pentru dozarea acestui produs nu există în literatura de specialitate decât metoda polarografică și colorimetrică [10], [11] am căutat să instituim o metodă chimică.

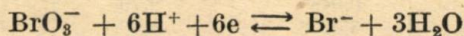
Nitrofuranul hidrolizează în soluție puternic acidă (HCl) rezultând final hidrazină după reacția :



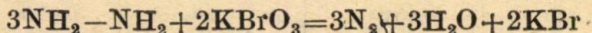
Bazați pe reacția de mai sus am încercat în această lucrare diferiți oxidanți ca : KJO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{KBrO}_3 + \text{KBr}$. Singurul cu care s-au obținut rezultate reproductibile și exacte a fost bromatul de potasiu.

Principiul metodei

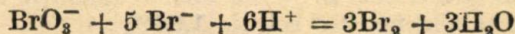
După cum este știut, în mediu puternic acid, bromatul de potasiu este un oxidant puternic și reacționând după reacția :



oxidează hidrazina rezultată din hidroliza nitrofuranului după reacția :



La sfârșitul reacției, bromatul de potasiu în exces reacționează cu ionii de Br rezultăți din oxidare, eliberând brom după reacția :



Titrarea directă cu bromat efectuându-se în prezența unui indicator, care funcționează ireversibil, determină schimbarea culorii acestuia la sfârșitul oxidării, datorită bromului rezultat. Spre sfârșitul titrării, are loc o distrugere parțială a indicatorului, mai ales la o insuficientă agitare. Da aceea se agită puternic, se adaugă din nou indicator, după care se titrează pînă la virajul acestuia.

Pentru a face virajul mai pregnant s-a folosit o soluție alcoolică de amestec de indicatori format din roșu de metil 0,1% și albastru de metil 0,1%.

Modul de lucru

Nitrofuranul fiind insolubil în apă, s-a preparat soluția prin solubilizarea lui în acid acetic la cald. Din aceasta s-au luat în flacoane de titrare probe variind între 25—50 cm³, conținând 0,03—0,078 g substanță pură. Se adaugă 18—20 cm³ HCl de greutate specifică 1,19 pentru fiecare probă, astfel ca în soluție să fie o concentrație de 5% în acid.

Se diluează la 100 cm³ cu apă distilată, se încălzește la 70 — 80°C — temperatură care trebuie menținută și la sfârșitul titrării — se adaugă 5—6 picături indicator și se titrează cu o soluție 0,1n KBrO₃ agitînd încontinuu flaconul de titrare.

În apropierea punctului de echivalență, întrucît indicatorul este distrus, se mai adaugă 2 picături din acesta și se continuă titrarea pînă cînd culoarea roșie a soluției trece în galben verzui (în loc de albastru) din cauza culorii galbene a soluției inițiale.

La 1 cm³ soluție 0,1 n KBrO₃ corespund 0,0049535 g nitrofuran.

Rezultatele obținute prin această metodă sînt date în tabelele ce urmează :

Tabela 1.

	Soluție nitrofuran în probă în cm ³	Nitrofuran în probă în g	Soluție KBrO ₃ 0 1 n în cm ³	Nitrofuran găsit în g	Diferența
1	25	0,0300	6,05	0,0300	0,0000
2	25	0,0300	6,05	0,0300	0,0000
3	30	0,0360	7,30	0,0361	+0,0001
4	30	0,0360	7,30	0,0361	+0,0001
5	20	0,0240	4,85	0,0240	0,0000
6	20	0,0240	4,85	0,0240	0,0000
7	35	0,0420	8,50	0,0421	+0,0001
8	35	0,0420	8,50	0,0421	+0,0001
9	40	0,0480	9,70	0,0480	0,0000
10	40	0,0480	9,70	0,0480	0,0000
11	23	0,0276	5,60	0,0277	+0,0001
12	27	0,0324	6,55	0,0324	0,0000
13	34	0,0408	8,25	0,0408	0,0000
14	34	0,0408	8,25	0,0408	0,0000
15	45	0,0540	10,90	0,0540	0,0000
16	50	0,0600	12,15	0,0601	+0,0001

În probele din tabela nr. 1 s-a folosit o soluție de nitrofuran 1,2%, iar în cele din tabela nr. 2 o soluție 1,56% .

	Сoluție nitrofuran în probă în cm ³	Nitrofuran în probă în g	Сoluție KBrO ₃ 0,1 n în cm ³	Nitrofuran găsit în g	Diferența
1	20	0,0312	6,30	0,0312	0,0000
2	30	0,0468	9,65	0,0468	0,0000
3	40	0,0624	12,60	0,0624	0,0000
4	46	0,0717	14,45	0,0716	-0,0001
5	50	0,0780	15,75	0,0780	0,0000
6	25	0,0390	7,85	0,0389	-0,0001
7	35	0,0546	11,05	0,0547	+0,0001
8	23	0,0359	7,25	0,0359	0,0000
9	32	0,0499	10,05	0,0498	-0,0001
10	37	0,0577	11,65	0,0577	0,0000
11	42	0,0655	13,25	0,0656	+0,0001
12	49	0,0764	15,45	0,0765	+0,0001
13	28	0,0436	8,80	0,0436	0,0000
14	44	0,0686	13,85	0,0686	0,0000

Metoda este rapidă, obținându-se rezultate aproape teoretice, avînd în plus avantajul că întrebunțează o substanță folosită în mod curent în laborator (bromat de potasiu) și nu necesită o aparatură specială, putîndu-se efectua în serie.

Primit la redacție la 15 iulie 1957

Laboratorul de chimie anorganică și analitică
Institutul Politehnic București

BIBLIOGRAFIE

1. John C. Krantz and Wm. E. Etvens Jr. (Univ. of Maryland Baltimore) J. Pharmacol 85, 324 — 31 (1945).
2. M. C. Dodd, F. W. Hartmann and W. C. Ward Surgery, Gynecol. and Obstet. 83, 73—82 (1946).
3. Matt C. Dodd (Eaton Lab. Norwich N. J.) J. Pharmacol 86, 311—23 (1946).
4. D. L. Cramer (Eaton Lab. Norwich N.J.). J. Bact. 54, 119—25 (1947).
5. R. I. Main (Eaton Lab. Norwich. J.) J. Am. Pharm. Assoc. 36, 317 — 20 (1947).
6. A. Bazzo and U. Carcassi. Boll. soc. ital. biol. sper. 24, 641 — 4 (1948).
7. M. C. Dodd, D. L. Cramer and C. Ward (Eaton Lab. Norwich N.J.) J. Am. Pharm. assoc. 39, 313 — 18 (1950).
8. Dr. M. Balș Rev. de igienă, microbiologie și epidemiologie 1950.
9. S. A. Giller and N. D. Saldabols Jzest. Akad. Nauk. S.S.S.R. Ser. Fiz. 17, 708—14 (1953).
10. Isao Shibazaki and Gyoza Terui, J. Fermentation Technol. (Japan) 32 326—33 (1954).
11. G. Trandafirescu, Rev. Farmacia 1954.

ОБЪЕМНЫЙ МЕТОД ДОЗИРОВКИ НИТРОФУРАНА (5-нитро-2-фурфуральдегид-семикарбазона)

В этой работе авторы предлагают быстрый и точный метод объемной дозировки нитрофурана, пользуясь в качестве окислителя 0,1 n раствором KBrO₃, которым окисляется гидразин, получающийся в результате гидролиза нитрофурана раствором, концентрированной соляной кислоты.

Индикатором служит спиртовый раствор смеси, состоящей из метилового красного 0,1% и метиленовой сини — 0,1%.

Метод имеет то преимущество, что применяется реактив (KBrO₃), которым обычно работают в лабораториях, не требует специальной аппаратуры и позволяет производить дозировки серийно.

MÉTHODE VOLUMÉTRIQUE POUR LE DOSAGE DU NITROFOURANE (5-nitro-2 fourfouraldehyde semicarbazone)

Résumé

Les auteurs présentent, dans cette note, une méthode rapide et précise de dosage volumétrique du nitrofourane, employant comme agent oxydant une solution 0,1 n KBrO_3 . Cette solution produit l'oxydation de l'hydrazine qui résulte de l'hydrolyse du nitrofourane avec HCl conc.

Comme indicateur, on a utilisé une solution alcoolique de mélange d'indicateurs (rouge de méthyle 1 % et bleu de méthylène 0,1 %).

Cette méthode présente l'avantage d'employer une substance utilisée couramment dans les laboratoires (KBrO_3) ne nécessite pas une apppareture spéciale, pouvant être effectuée en série.

INFLUENȚA ANUMITOR AGENTI CHIMICI ASUPRA STABILITĂȚII SOLUȚIILOR DE CINORMALE DE ACID ASCORBIC.

M. STAN și R. ZELINGER

Cercetările de pînă acum au arătat că soluțiile apoase de acid ascorbic pur nu sînt stabile. Stabilitatea lor este strîns legată atît de concentrație cît și de alți factori și aceasta este cu atît mai redusă cu cît concentrația este mai mică.

Alterarea soluțiilor se datorește oxidării acidului ascorbic sub acțiunea oxigenului din aer. În atmosferă de azot sau bioxid de carbon soluțiile se conservă timp îndelungat. Acțiunea oxigenului atmosferic asupra acidului ascorbic nu este încă complet clarificată [1]. Cercetările au arătat că prezența urmelor de ioni metalici catalizează oxidarea. Un rol important în procesul de oxidare aerobă a soluțiilor de acid ascorbic îl joacă ionii de cupru și ionii de fier [2]. Alți ioni metalici, cum ar fi ionii de staniu, zinc, mercur, aluminiu, plumb, se pare că ar avea o acțiune neglijabilă, deși există autori [3] care atribuie și acestora o anumită acțiune catalitică.

Substanțele care prin prezența lor împiedică oxidarea soluțiilor de acid ascorbic au fost urmărite de un mare număr de cercetători. Cele mai multe din aceste cercetări s-au referit la stabilizarea acidului ascorbic conținut în sucurile naturale sau în soluțiile apoase foarte diluate, cu o concentrație în acid ascorbic apropiată de aceea a sucurilor naturale.

O contribuție importantă au adus, în special, cercetătorii W. K l o d t și B. S t i e b [4], iar un studiu sistematic a fost întreprins de L. W. M a p s o n (5). Acest din urmă cercetător a urmărit acțiunea halogenurilor asupra stabilității soluțiilor foarte diluate de acid ascorbic în prezență de acid acetic, acid citric, malic, succinic, etc, tocmai pentru a realiza medii asemănătoare celor naturale. El ajunge la concluzia, la care ajunsese de altfel și K e l l i e și S i l v a în 1935, că ionul halogen este cel activ.

Acidul ascorbic căpătînd în ultimul timp importanță practică în chimia analitică, am căutat să urmărim influența unor substanțe, a căror acțiune nu a mai fost studiată, asupra stabilității soluției apoase de cinormale de acid ascorbic. De asemenea am urmărit și acțiunea altor substanțe, precum clorura de potasiu, iodura de potasiu, sulfocianura de potasiu, clorura de sodiu în diferite concentrații, complexonul III, cupferonul, acidul sulfosalicilic, alcoolul etilic, glicolul, glicerina, care au mai fost cercetate de alți autori, însă în alte condiții decît cele în care am lucrat noi.

Partea experimentală

S-a lucrat cu soluții apoase decinormale de acid ascorbic obținute din dizolvarea acidului ascorbic sintetic pur în apă bidistilată răcită. Redistilarea apei s-a făcut într-un aparat de sticlă Pyrex, pentru a evita prezența ionilor de cupru, aceștia neputând astfel proveni decât din acidul ascorbic și reactivii utilizați. Soluțiile au fost păstrate la lumină și la temperatura camerei în vase de sticlă închise cu dop rodat. În fiecare serie de determinări s-a analizat conținutul în acid ascorbic al probei martor și al probelor cu adaus de substanțe străine, prin titrare iodometrică din două în două zile, timp de 26 de zile. Determinările de pH s-au făcut electrometric cu electrodă de chinhidronă și s-au găsit cuprinse între 4 — 5 la diferitele soluții utilizate. Toți reactivii întrebuințați au fost p.a.

1). **Acțiunea ionilor de Cl^- , I^- , SCN^- .** S-a urmărit conservarea soluțiilor decinormale de acid ascorbic în urma adăugării clorurii de potasiu, iodurii de potasiu respectiv sulfocianurii de potasiu, în diferite concentrații.

Tabela 1 arată cum variază în timp conținutul în acid ascorbic al soluțiilor la care s-au adăugat sărurile susmenționate în concentrație 0,02 moli $\%$.

Tabela 1

Timp în zile	Sol. ac. ascorbic fără adaus		Sol. ac. ascorbic cu adaus de săruri.					
			KCl 0,02 moli $\%$		KI 0,02 moli $\%$		KSCN 0,02 moli $\%$	
	g $\%$	%	g $\%$	%	g $\%$	%	g $\%$	%
0	9,067	100,00	9,067	100,00	9,067	100,00	9,067	100,00
2	8,659	95,51	8,893	98,08	8,954	98,76	9,067	100,00
4	8,458	93,29	8,519	93,96	8,879	97,93	9,018	99,46
6	8,458	93,29	8,251	91,00	8,807	97,13	9,018	99,46
8	8,328	91,86	8,097	89,30	8,860	97,71	8,980	99,04
10	8,246	90,95	8,059	88,88	8,860	97,71	8,980	99,04
12	8,045	88,73	7,771	85,03	8,860	97,71	8,980	99,04
14	7,837	86,44	7,625	84,10	8,860	97,71	8,903	98,14
16	7,625	84,10	7,245	79,91	8,860	97,71	8,885	98,00
18	7,625	84,10	7,068	77,97	8,801	97,07	8,826	97,34
20	7,426	81,91	6,882	75,90	8,728	96,26	8,772	96,75
22	7,204	79,46	6,848	75,53	8,802	97,08	8,734	96,33
24	7,069	77,97	6,465	69,68	8,764	96,66	8,715	96,12
26	6,890	76,00	6,238	68,80	8,732	96,31	8,677	95,70

Din datele obținute s-au trasat curbele din fig. 1 care arată clar că în aceste condiții clorura de potasiu favorizează oxidarea, ajungându-se după 26 de zile la o pierdere de 31,20% acid ascorbic, în timp ce soluția martor după același număr de zile prezintă numai o pierdere de 24%. O bună acțiune protectoare se constată la soluțiile cu adaus de iodură de potasiu respectiv sulfocianură de potasiu. Se observă în ambele cazuri o distrugere în acid ascorbic de aprox. 4%.

S-au comparat apoi rezultatele obținute cu aceleași săruri, adăugate soluției decinormale de acid ascorbic, în concentrație 0,1 moli $\%$. Tabela 2 cuprinde rezultatele acestor determinări. Clorura de potasiu și în această concentrație înlesnește distrugerea vitaminei. După 26 zile pierderea în

acid ascorbic este de 28%, deci mai mare decât în cazul soluției martor. În aceste condiții iodura de potasiu și sulfocianura de potasiu au o acțiune stabilizatoare remarcabilă, menținându-se după 26 zile 98% din cantitatea

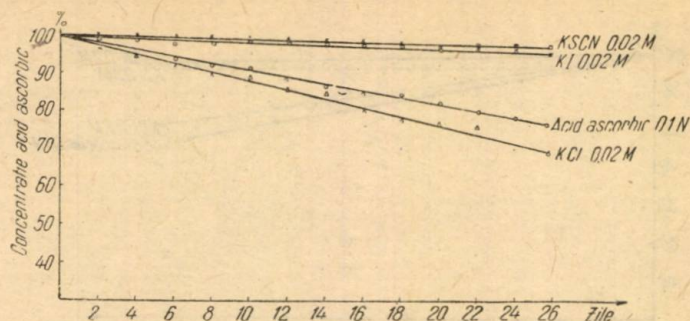


Fig. 1. Variația conținutului în ac. ascorbic al soluțiilor cu adăus de clorură de potasiu, iodură de potasiu, sulfocianură de potasiu în concentrație 0,02 moli %.

inițială de acid ascorbic în cazul sulfocianurii de potasiu și 96,73% în cazul iodurii de potasiu.

Tabela 2

Timp în zile	Sol. ac. ascorbic fără adăus		Sol. ac. ascorbic cu adăus de săruri.					
			KCl 0.1 moli ‰		KI 0.1 moli ‰		KSCN 0.1 moli ‰	
	g. ‰	%	g ‰	%	g ‰	%	g. ‰	%
0	9,067	100,00	9,067	100,00	9,067	100,00	9,067	100,00
2	8,659	95,51	8,951	98,72	8,992	99,18	9,067	100,00
4	8,458	93,29	8,731	96,30	8,918	98,36	8,999	99,25
6	8,458	93,29	8,577	94,60	8,918	98,36	8,980	99,04
8	8,328	91,86	8,366	92,27	8,918	98,36	9,018	99,46
10	8,246	90,95	8,289	91,42	8,877	97,91	9,018	99,46
12	8,045	88,73	8,097	89,30	8,877	97,91	9,018	99,46
14	7,837	86,44	7,905	87,68	8,860	97,71	8,961	98,83
16	7,625	84,10	7,752	85,49	8,860	97,71	8,922	98,40
18	7,625	84,10	7,493	82,64	8,860	97,71	8,904	98,25
20	7,426	81,91	7,184	79,24	8,802	97,08	8,848	97,58
22	7,204	79,46	6,919	76,31	8,802	97,08	8,848	97,58
24	7,069	77,97	6,749	74,43	8,802	97,08	8,885	98,80
26	6,890	76,00	6,503	72,03	8,771	96,73	8,885	98,80

Urmărind variația concentrației în acid ascorbic a soluțiilor cărora li s-au adăugat sărurile de mai sus în concentrații 0,2 moli $\%$, se poate constata din fig. 2, alcătuită pe baza tabelii 3, că clorura de potasiu începe

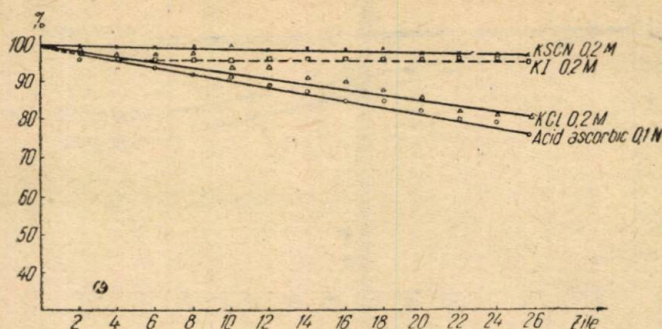


Fig. 2. Variația conținutului în acid ascorbic al soluțiilor cu adaus de clorură de potasiu, iodură de potasiu sulfocianură de potasiu în conc. 0,2 moli $\%$.

să aibă un efect stabilizator, deși mult mai slab decât iodura de potasiu sau sulfocianura de potasiu.

Se ajunge la o distrugere a acidului ascorbic de aproximativ 21% în primul caz și la o distrugere de circa 4% în celelalte două cazuri.

Tabela 3

Timp în zile	Sol. ac. ascorbic fără adaus		Sol. ac. ascorbi cu adaus de săruri					
			KCl 0,2 moli $\%$		KI 0,2 moli $\%$		KSCN 0,2 moli $\%$	
	g/ $\%$	%	g. $\%$	%	g. $\%$	%	g. $\%$	%
0	9,067	100,00	9,067	100,00	9,067	100,00	9,067	100,00
2	8,659	95,51	9,028	99,57	8,824	97,32	9,067	100,00
4	8,458	93,29	8,826	97,34	8,751	96,52	9,018	99,46
6	8,458	93,29	8,826	97,34	8,660	95,51	9,018	99,46
8	8,328	91,86	8,826	97,34	8,694	95,89	9,018	99,46
10	8,246	90,95	8,481	93,53	8,675	95,68	8,980	99,04
12	8,045	88,73	8,462	93,33	8,675	95,68	8,922	98,40
14	7,837	86,44	8,193	90,36	8,675	95,68	8,903	98,20
16	7,625	84,10	8,097	89,30	8,675	95,68	8,903	98,20
18	7,625	84,10	7,970	87,91	8,675	95,68	8,903	98,20
20	7,426	81,91	7,713	85,07	8,675	95,68	8,778	96,76
22	7,204	79,46	7,392	81,53	8,675	95,68	8,772	96,75
24	7,069	77,97	7,335	80,90	8,675	95,68	8,772	96,75
26	6,890	76,00	7,108	79,19	8,644	95,33	8,696	95,91

2). Acțiunea clorurii de sodiu. Deoarece acțiunea stabilizatoare a clorurii de potasiu asupra soluțiilor de acid ascorbic crește odată cu creșterea concentrației în halogenură, s-a urmărit într-o serie de probe și influența clorurii de sodiu în concentrații diferite și anume: 0,02 moli $\%$, 0,1 moli $\%$, 0,2 moli $\%$, 0,6 moli $\%$ și 1 mol $\%$ stabilind pragul limită de la care clorura de sodiu începe să aibă un efect protector. Rezultatele acestui studiu comparativ se pot urmări în fig. 3 întocmită pe baza datelor înscrise în tabela 4.

Se constată că analog acțiunii clorurii de potasiu și clorura de sodiu începe să stabilizeze soluția decinormală de acid ascorbic abia de la concentrația 0,2 moli %₀₀ în sus. Acțiunea sa protectoare crește odată cu

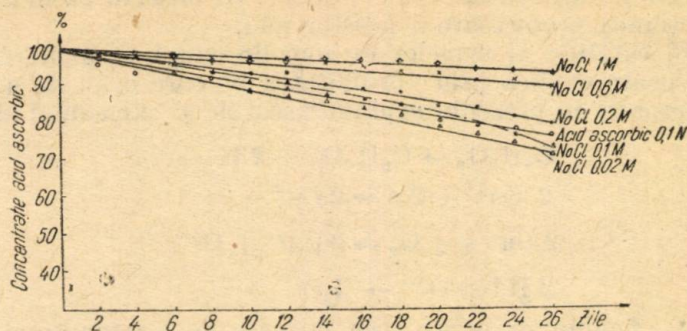


Fig. 3. Variația conținutului în ac. ascorbic al soluțiilor cu adaos de clorură de sodiu în conc. diferite

concentrația, dar chiar cînd concentrația sa devine de zece ori' mai mare (1 mol %₀₀) decît concentrația acidului ascorbic, nu se realizează conservarea atît de bună ca în cazul iodurii de potasiu, respectiv a sulfocianurii de potasiu în concentrație de 50 ori mai mică (0,02 moli %₀₀).

Taebila 1

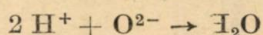
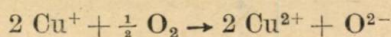
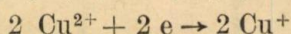
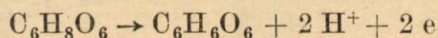
Timp în zile	Sol. ac. ascorbic fără adaos		Sol. ac. ascorbic cu adaos de NaCl.									
			0.02 moli % ₀₀		0.1 moli % ₀₀		0.2 moli % ₀₀		0.6 moli % ₀₀		1 mol % ₀₀	
	g. % ₀₀	%	g% ₀₀	%	g% ₀₀	%	g% ₀₀	%	g% ₀₀	%	g% ₀₀	%
0	9,067	100,00	9,067	100,00	9,067	100,00	9,067	100,00	9,067	100,00	9,067	100,00
2	8,659	95,51	8,874	97,87	9,067	100,00	9,028	99,57	9,067	100,00	9,029	99,58
4	8,858	97,69	8,538	94,17	8,826	97,34	8,769	96,77	9,037	99,67	8,943	99,63
6	8,458	93,29	8,442	93,11	8,634	95,23	8,673	95,66	8,942	98,47	8,885	97,99
8	8,328	91,86	8,212	90,57	8,481	93,54	8,500	93,75	8,845	97,55	8,789	96,94
10	8,264	90,95	7,925	87,41	8,322	91,78	8,442	93,11	8,845	97,55	8,751	96,52
12	8,045	88,73	7,905	86,98	8,193	90,36	8,442	93,11	8,807	97,13	8,751	96,52
14	7,837	86,44	7,752	85,50	7,982	88,03	8,116	89,52	8,692	95,86	8,712	96,10
16	7,625	84,10	7,579	83,59	7,982	88,03	7,963	87,83	8,585	94,68	8,712	96,10
18	7,625	84,10	7,360	81,14	7,627	84,12	7,970	87,90	8,446	93,15	8,705	96,01
20	7,426	81,91	7,146	78,81	7,279	80,28	7,616	84,05	8,343	92,03	8,614	95,00
22	7,204	79,46	6,900	76,10	7,146	78,81	7,562	83,40	8,222	90,68	8,505	93,85
24	7,069	77,97	6,711	74,02	6,882	75,90	7,335	80,90	8,222	90,68	8,452	93,22
26	6,890	76,00	6,409	70,68	6,636	73,19	7,184	79,01	8,052	88,81	8,434	93,02

Soluțiile decinormale de acid ascorbic care conțin 1 mol de clorură de sodiu la litru, rețin după 26 de zile 93% din vitamina inițială, în timp ce soluțiile ce conțin iodură sau sulfocianură de potasiu în concentrație de 0,02 moli %₀₀ rețin 98% acid ascorbic, după același interval de timp.

Din datele de mai sus se poate trage concluzia că acțiunea protectoare a iodurii de potasiu și a sulfocianurii de potasiu este net superioară acțiunii clorurii de potasiu și clorurii de sodiu și se manifestă la concentrații mult mai mici.

Influența stabilizatoare a diferitelor substanțe a fost explicată în literatură prin formarea de combinații complexe cu ionii de cupru existenți în soluție. Ușurința de a forma combinațiuni complexe și stabilitatea acestora crește în ordinea $\text{Cl}^- < \text{I}^- < \text{SCN}^-$. Se observă că în același sens crește și acțiunea protectoare a acestor ioni.

Efectul catalitic al urmelor de ioni de cupru în oxidarea acidului ascorbic se poate explica prin posibilitatea pe care o au de a se reduce și oxida alternativ în prezența acidului ascorbic și oxigenului atmosferic :



Blocarea ionilor de cupru prin formare de combinațiuni complexe împiedică rolul acestora de transportori de electroni de pe molecula de acid ascorbic pe molecula de oxigen.

3). **Acțiunea complexonului, cupferonului și a acidului sulfosalicilic.** Într-o serie de determinări s-a urmărit influența unor substanțe organice

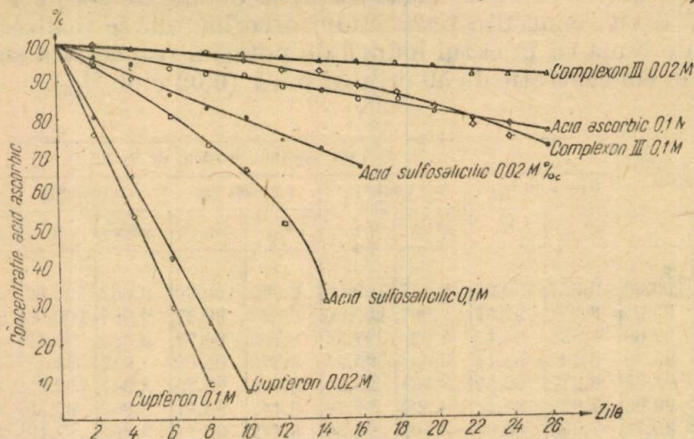


Fig. 4. Variația conținutului în ac. ascorbic al soluțiilor cu adaus de complexon III, cupferon și acid sulfosalicilic

care formează combinațiuni complexe cu ionii de cupru : complexonul III, cupferonul și acidul sulfosalicilic. Acestea au fost adăugate la soluțiile decinormale de acid ascorbic în concentrație 0,02 moli %, 0,1 moli % respectiv 0,2 moli %. Complexonul a mai fost utilizat de L. Erdéy și E. Bodor (6), care au urmărit acțiunea sa asupra soluțiilor de vitamină C la temperatura ambiantă, în prezența de acid formic.

Cazul acesta nu prezintă interes pentru ascorbinometrie, unde acidul ascorbic este întrebuințat ca reducător, deoarece chiar acidul formic prezintă proprietăți reducătoare. Pe de altă parte cercetătorii W. Klotz și B. Stieb [4] au utilizat acidul formic ca atare în concentrație 0,25 % drept stabilizator al soluțiilor de acid ascorbic.

Fig. 4 arată că din acest grup de substanțe numai complexonul III în concentrație 0,02 moli % exercită o acțiune protectoare asupra

soluției decinormale de acid ascorbic. După 26 de zile se mai păstrează 91 % din puterea sa reducătoare, în timp ce soluția martor nu reține decât 76 % din cantitatea inițială de vitamină.

În concentrații mai mari de 0,02 moli %₀₀ complexonul favorizează distrugerea acidului ascorbic proporțional cu creșterea concentrației în complexon; cauza poate fi atribuită creșterii pH-ului mediului în urma hidrolizei complexonului III care este sarea disodică a acidului etilendiamin tetraacetic. Adăugarea de cupferon determină o rapidă degradare a acidului ascorbic. Soluțiile care conțin 0,02 moli %₀₀, respectiv 0,1 moli cupferon, după 10 zile își pierd complet activitatea lor reducătoare și în același timp cupferonul se descompune. Fenomenul se datorește cu multă siguranță prezenței în molecula cupferonului a grupării nitrozo.

W. K l o d t și B. S t i e b [4] au arătat că acidul salicilic în concentrație 0,1 % întârzie distrugerea vitaminei C din soluțiile apoase de acid ascorbic. Era de așteptat ca și acidul sulfosalicilic, care dă complecși cu cuprul, să aibă o acțiune analogă. Se constată cu surprindere însă că în cazul unei soluții decinormale de acid ascorbic ce conține 0,02 moli %₀₀ acid sulfosalicilic are loc în decurs de 16 zile o distrugere a vitaminei de 34 %, iar în soluțiile care conțin 0,1 mol %₀₀ acid sulfosalicilic se produce o distrugere de 70 % în decurs de 14 zile.

Rezultă că dintre aceste substanțe numai complexon III în concentrații mici poate fi utilizat cu succes la stabilizarea soluțiilor decinormale de acid ascorbic, însă prezența sa nu e de dorit în titrări, fiind preferabilă prezența iodurii de potasiu sau a sulfocianurii de potasiu.

4). **Acțiunea alcoolului etilic, glicolului și glicerinei.** Unii cercetători recomandă alcoolul etilic pentru împiedicarea oxidării soluțiilor de acid ascorbic. Pe această bază, noi am urmărit comparativ influența alcoolului etilic, glicolului și glicerinei în concentrații 0,02 moli %₀₀, 0,1 moli %₀₀ și 0,2 moli %₀₀. Din tabela 5 se vede că în aceste condiții alcoolii susmențio-

Tabela 5

Timp în zile	Sol. ac. ascorbic fără adaus	Sol. ac. ascorbic cu adaus de alcooli în diferite concentrații								
		Alcool etilic			Glicol			Glicerină		
		0,02 moli % ₀₀	0,1 moli % ₀₀	0,02 moli % ₀₀	0,2 moli % ₀₀	0,1 moli % ₀₀	0,2 moli % ₀₀	0,02 moli % ₀₀	0,1 moli % ₀₀	0,2 moli % ₀₀
	Distru- gere %	Distrugere %			Distrugere %			Distrugere %		
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	4,49	1,70	1,70	1,70	1,28	1,70	2,13	2,13	2,98	1,29
4	6,71	4,78	3,07	4,77	5,19	4,77	4,34	4,77	4,34	4,38
6	6,71	7,54	3,93	5,49	6,89	6,89	5,61	6,89	6,89	5,66
8	8,14	8,60	5,93	6,49	9,00	6,89	6,89	7,13	7,37	7,37
10	9,05	8,60	6,48	6,93	10,70	8,15	6,92	9,00	9,00	9,00
12	11,27	9,46	6,89	6,92	10,70	8,15	9,00	11,12	10,70	10,36
14	13,56	10,95	6,89	9,01	11,12	9,85	9,01	12,38	11,12	10,77
16	15,90	13,28	7,72	9,01	12,38	10,27	9,43	13,26	11,97	12,49
18	15,90	14,68	7,90	9,57	14,84	11,26	10,88	14,62	15,25	14,74
20	18,09	17,28	11,59	12,01	17,44	13,26	14,92	18,89	18,26	18,83
22	20,54	19,58	12,43	12,43	18,05	15,14	14,92	20,14	19,29	19,67
24	22,03	21,69	13,67	13,67	20,14	15,34	16,50	20,81	21,19	20,51
26	24,00	25,66	14,51	16,60	22,22	17,84	17,44	24,41	22,85	23,45

nați nu prezintă un efect stabilizator pronunțat. Rezultate ceva mai bune se obțin la soluțiile de acid ascorbic ce conțin 0,1 moli și 0,2 moli ‰ alcool etilic, unde s-a înregistrat după 26 de zile o pierdere de aprox. 15% acid ascorbic, în timp ce soluția de control prezenta o pierdere de 24% acid ascorbic.

Deasemeni glicolul în concentrații 0,1 moli și 0,2 moli ‰, menține 82% din vitamina inițială. Aceste date comparate însă cu cele obținute în urma stabilizării acidului ascorbic prin adăugarea de alte substanțe (iodura de potasiu, sulfocianura de potasiu, complexon) sînt nesatisfăcătoare.

În continuare, s-a urmărit comportarea soluțiilor decinormale de acid ascorbic în urma adăugării de alcool etilic, glicol respectiv glicerina, în concentrații mult mai mari, de 40%. În acest caz, după cum se poate constata din tabela 6, se observă că alcoolul etilic, departe de a avea o acțiune stabilizatoare, favorizează oxidarea, ajungîndu-se după 26 de zile la o pierdere de 25,71 ‰, deci mai mare decît a probei control.

Tabela 6

Timp în zile	Sol ac. ascorbic fără adaus	Sol. ac. ascorbic cu adaus de alcooli în concentrație 40 ‰		
		Alcool etilic	Glicol	Glicerina
	Distrugere ‰	Distrugere ‰	Distrugere ‰	Distrugere ‰
0	0,00	0,00	0,00	0,00
2	4,49	0,41	0,00	1,84
4	6,71	2,96	0,34	1,84
6	6,71	5,29	0,63	4,08
8	8,14	5,52	0,64	5,52
10	9,05	6,79	0,64	6,94
12	11,27	9,34	0,85	8,16
14	13,56	11,03	0,85	9,39
16	15,90	14,00	1,90	11,84
18	15,90	16,12	1,90	14,30
20	18,09	17,81	2,74	15,90
22	20,54	19,93	2,74	15,90
24	22,03	21,62	2,74	16,10
26	24,00	25,71	3,52	16,10

Un efect protector prezintă glicerina, care adăugată în această concentrație menține 84% din acidul ascorbic inițial. Rezultatele cele mai bune s-au obținut însă lucrînd cu soluții de acid ascorbic, care conțin 40% glicol; aici s-a înregistrat în a 26-a zi o pierdere de numai 3,52% acid ascorbic. Acțiunea glicolului în această concentrație e comparabilă cu acțiunea iodurii de potasiu, respectiv sulfocianurii de potasiu în concentrație de 0,02 moli ‰.

Concluzii

1). Din cercetările făcute rezultă că se poate obține o bună stabilizare în timp a soluțiilor apoase decinormale de acid ascorbic, ținute la temperatură ambiantă, în urma adăugării de iodură de potasiu, sulfocianură de potasiu sau complexon.

2). Pe cînd stabilitatea soluțiilor nu variază prea mult în funcție de variația concentrației în iodură respectiv sulfocianură de potasiu, în cazul complexonului dacă concentrația acestuia crește peste o anumită limită, are loc o rapidă distrugere a acidului ascorbic.

3). Atît clorura de potasiu cît și clorura de sodiu, în concentrații mici favorizează oxidarea soluțiilor decinormale de acid ascorbic. Încep să aibă o acțiune protectoare numai cînd sînt adăugate în concentrație mai mare de 0,2 moli %; această concentrație reprezentînd pragul de la care încep să inhibeze oxidarea. Acțiunea acestor săruri este analoagă, ceea ce dovedește că se datorește ionilor de clor.

4). Acidul sulfosalicilic și cupferonul determină o rapidă oxidare a acidului ascorbic, cu cît se află în concentrație mai mare.

5). Alcoolul etilic, glicolul și glicerina prezintă o anumită acțiune protectoare, mai ales în concentrație 0,1 moli la litru. În concentrații mari (40%) este remarcabil efectul stabilizator al glicolului.

Primit la redacție la 15 iulie 1957

Catedra de chimie anorganică
Facultatea de chimie

BIBLIOGRAFIE

1. Erdey L., Bodor E., *Magyar Kemiai Folyoirat* 8, 1950, 277.
2. Klodt W., Stieb B., *Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol.* 188, 1937, 21—34.
3. Strohecker R., Busse A., Weinrich A., *Z. Untersuch. Lebensm.* 82, 1941, 126—34.
Strohecker R., Busse A., Sundermann, Buchholtz E., *Z. Untersuch. Lebensm.* 82, 1941, 113—21.
4. Klodt W., Stieb B., *Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol.* 189, 1938, 509—13.
5. Mapson L. W., *Biochemic. J.* 35, 1941, 1332—53.
6. Erdey L., Bodor E., *Magyar Kemiai Folyoirat*, 10, 1952, 295.

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ХИМИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА УСТОЙЧИВОСТИ 0,1 МОЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Добавление малых количества йодида калия, роданида калия или комплексона III способствует, на протяжении большого срока времени, окисление водных 0,1 молярных растворов аскорбиновой кислоты, находящихся при обычной температуре. Большие количества глицоля имеют также стабилизирующее действие. Влияние этилового спирта и глицерина зависит от их концентрации.

Добавление хлорида калия и хлорида натрия в концентрациях, выше 0,2 М% эти вещества способствуют окислению аскорбиновой кислоты, при концентрациях меньше 0,2 М% эти вещества имеют стабилизирующее действие.

В присутствии сульфосалициловой кислоты и кифферона, аскорбиновая кислота скоро разлагается. При концентрациях комплексона III выше 0,02 М% это вещество имеет аналогичную действие.

L'INFLUENCE DE QUELQUES AGENTS CHIMIQUES SUR LA STABILITÉ DES SOLUTIONS DECINORMALES D'ACIDE ASCORBIQUE

Résumé

On peut empêcher, pour une longue période, l'oxydation des solutions aqueuses decinormales d'acide ascorbique, maintenues à la température ordinaire, en ajoutant des petites quantités d'iodure de potassium, sulfocyanure de potassium ou de complexon III. Le glychole présente aussi une remarquable influence lorsqu'on l'ajoute en grande quantité. L'action de l'alcool éthylique et de la glycérine dépend de leur concentration, tout en restant inférieure à l'action des substances mentionnées ci dessus.

Le chlorure de potassium et celui de sodium en concentrations au dessous de 0,2 moles % favorisent l'oxydation de l'acide ascorbique, au dessus de cette concentration ils commencent à avoir une action stabilisatrice, d'autant plus grande que leur concentration augmente.

De même nous avons trouvé que l'acide sulfosalicilique et le kupferon provoquent une rapide dégradation de l'acide ascorbique. Le complexon III présente une action analogue à des concentrations plus grandes que 0,02 moles %.

STUDIUL SPECTRELOR DE ABSORBȚIE ALE UNOR COLORANȚI DE TIP TRIARILMETANIC. (Nota II)

CONSTANTIN ALBU

Prezenta lucrare continuă un studiu început anterior, în privința relațiilor pe care le pot da spectrele de absorbție, în legătură cu structura și efectele aduse de anumiți substituenți moleculelor unor coloranți de tip triarilmetanic.

Clasa de coloranți asupra căreia se întreprinde acest studiu este clasa verdelui malachit, în care benzaldehida este înlocuită cu furfurotul.

Datorită analogiei care există între caracterul aromatic al benzenului și al furanului, furfurotul se condensează cu amine aromatice terțiare în prezență de deshidratați conducând la leucobaze care prin oxidare și salifiere dau coloranți de tipul difenilfurilmetanic. [1].

Fără de coloranții cu nucleu benzenic s-a constatat în prima notă [2], un efect batochrom adus de nucleul furanic. Astfel coloranții obținuți din condensarea dimetil și dietil anilinei cu furfurotul aveau maximele de absorbție deplasate către lungimi de undă mai mari decât coloranții analogi obținuți de la benzaldehidă.

Cunoscând deci efectul batochrom adus de nucleul furanic, s-a căutat a se vedea în ce măsură acest efect este afectat de prezența în moleculă a unor substituenți, cu efect cunoscut, cum sînt halogenii.

Deoarece singura halogenare posibilă cunoscută a furfurolului este bromurarea, s-a introdus în molecula celor două perechi de coloranți cunoscuți deja și preparați anterior, bromul în nucleul benzenic în poziția para, iar în nucleul furanic în poziția 5.

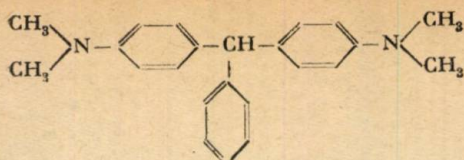
S-a preparat deci para brombenzaldehydă [3] și 5 brom furfurotul [4], după indicațiile date de literatură, și s-au condensat succesiv, în prezență de $ZnCl_2$ anhidră, cu dimetil și dietilănilina, obținîndu-se alături de cei patru coloranți fără brom, alți patru coloranți cu brom, formulați mai jos ca leucobaze.

Aceste leucobaze, oxidate într-un mediu slab acid la un pH cuprins între 5 și 6 în prezență de PbO_2 , au condus după salifiere cu $ZnCl_2$ și $NaCl$ la coloranții propriu zis.

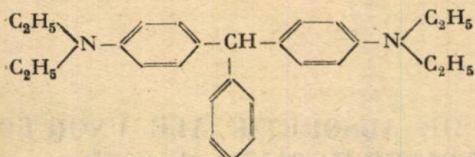
Sintezele au mers cu randamente între 45—60%.

Asupra acestor coloranți s-au făcut determinări de extincție la lungimile de undă ale filtrelor cu care este dotat spectrofotocolorimetrul universal tip FM sovietic.

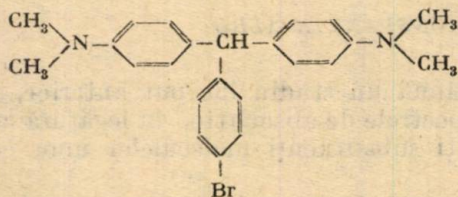
Rezultatele obținute nu au fost concludente din următorul motiv: coloranții obținuți au toți o culoare, în soluție, verde albastru care este



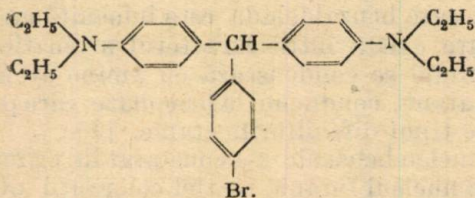
1. Verde malachit.



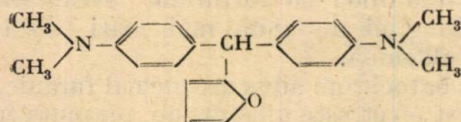
2. Verde strălucitor.



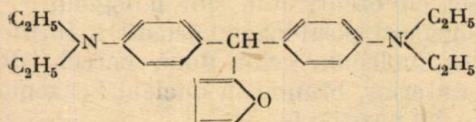
3. Verde brommetil.



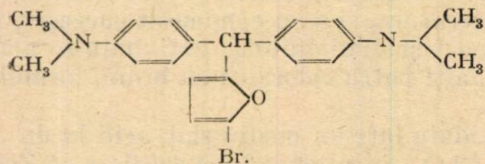
4. Verde brometil.



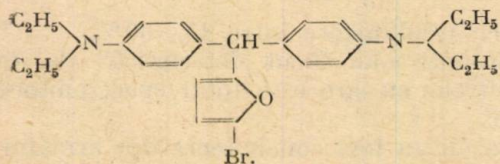
5. Verde furfurool.



6. Verde cristal.



7. Verde brommetilfurfurool.



8. Verde brometilfurfurool.

complimentară culorii oranj roșu; maximele de absorbție se plasau deci în regiunea spectrului cuprinsă între lungimile de undă de 5 900 Å și 6 500 Å. Cum aparatul utilizat nu avea decât două filtre în această regiune, 6 190 și 6 330 Å, deci cu totul insuficiente pentru urmărirea mai precisă a unor variații, s-a pus problema procurării unor filtre suplimentare cu lungime de undă cunoscută și plasată în regiunea spectrală amintită.

După o serie de încercări succesive, s-a pus la punct următorul procedeu de analizare și confecționare a filtrelor suplimentare.

Se utilizează peliculă fotografică de granulație foarte fină care, neimpresionată, se fixează într-o soluție de tiosulfat în camera obscură. După fixare, pelicula devenită incoloră, se spală bine cu apă și se introduce într-o soluție apoasă a unui colorant ce are în soluție colorarea dorită. Temperatura soluției de colorant nu trebuie să depășească 25°C. În funcție de colorant, de concentrația sa în soluție și de timpul de îmbibare a peliculei, vom obține filtre cu diferite lungimi de undă. (Tabela 1). După îmbibare, pelicula se spală bine cu apă distilată și se usucă la aer. Temperatura la spălare nu trebuie coborâtă sub 20°C.

Se trasează apoi, pentru soluția unei substanțe colorate oarecare, curba etalon a aparatului pentru filtrele existente, luându-se pe abscisă lungimile de undă iar pe ordonată valorile extincției. Pe această curbă se interpolează apoi valorile extincției obținute pentru aceeași soluție, valori date de filtrele confecționate. Pe abscisă vom găsi lungimile de undă corespunzătoare filtrelor suplimentare.

În cadrul prezentei lucrări s-a trasat curba etalon a aparatului pentru o soluție molar/50 de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, pe care s-au interpolat valorile extincției date de filtrele confecționate.

Tabela 1

Filtru Nr.	Colorantul	Conc. %	Timp de îmbibare minute	λ Å
1	Roșu Ponceau R	4	30	5900
2	Roșu Ponceau 3RN	4	20	6000
3	Roșu Congo	3	30	6100
4	Roșu Alizarin	3	40	6270
5	$F_3 + F_4 +$ Galben de alizarină	3	70	6300
	Orange de acridină	3	10	
6	Vezuvin	4	1440	6440
7	$F_1 + F_2 + F_3 + F_4 + F_5 + F_6 +$ Galben de acridină	2	10	6530
	Tropeolin 000	3	10	
	Tropeolin 0	2	10	
	Roșu direct M	4	20	
	Roșu direct 4A	4	20	
	Roșu acid 2B	4	60	

S-a găsit astfel posibilitatea de a se segmenta un domeniu din spectru, prin introducerea unor noi lungimi de undă suplimentare alături de cele cu care este dotat aparatul.

S-au confecționat cu ajutorul acestei metode un număr de 7 filtre suplimentare a căror lungime de undă se plasează în regiunea cuprinsă între filtrul 4 (5 740 Å) și filtrul 2 (6 650 Å) ale aparatului.

Avînd la dispoziție 18 filtre cu lungimi de undă diferite, majoritatea din ele segmentînd un anumit domeniu al spectrului, s-a trecut la determinarea valorilor extincției la soluțiile apoase ale coloranților supuși studiului.

S-au făcut determinări la trei concentrații diferite pentru același colorant și anume 0,01%, 0,03% și 0,05% în apă distilată. Pentru aceste determinări s-a utilizat cuva cu $d = 0,102$ cm.

Valorile extincției, calculate ca $\log 100 E/d$, se găsesc în tabela 2 și 3, pentru diferite valori ale lungimei de undă.

Cu aceste date s-au construit curbele respective pentru concentrațiile la care s-a lucrat. Alăturat sînt date graficele pentru concentrația medie de 0,03%, curbele avînd aceeași alură pentru toate cele trei concentrații.

Tabela 2

$$\log 100 \frac{E}{d}$$

$\lambda \text{ \AA}$	1. Verde malachit			2. Verde strălucitor			3. Verde brometil			4. Verde brometil		
	0,01%	0,03%	0,05%	0,01%	0,03%	0,05%	0,01%	0,03%	0,05%	0,01%	0,03%	0,05%
7260	2,34	2,70	2,84	2,05	2,18	2,30	1,70	1,65	1,85	1,49	1,60	1,85
6650	2,38	2,71	2,85	2,08	2,20	2,33	2,05	2,24	2,43	1,92	2,20	2,54
6530	2,50	2,81	2,96	2,65	2,80	2,96	2,23	2,43	2,69	2,21	2,43	2,77
6440	2,62	2,87	3,04	2,80	2,94	3,04	2,48	2,66	3,12	2,42	2,58	3,00
6330	2,69	2,91	3,12	3,04	3,07	3,09	2,67	2,90	3,21	2,60	2,81	3,18
6300	2,73	2,97	3,22	3,05	3,08	3,11	2,69	3,04	3,30	2,59	2,68	3,02
6270	2,79	3,01	3,29	3,16	3,25	3,35	2,68	3,00	3,24	2,56	2,61	2,90
6190	2,83	3,04	3,33	2,00	2,20	2,40	2,60	2,85	3,04	2,48	2,55	2,76
6100	3,06	3,43	3,53	1,93	2,11	2,30	2,47	2,65	2,88	2,38	2,46	2,58
6000	2,95	3,38	3,46	1,81	2,00	2,21	2,30	2,52	2,76	2,23	2,34	2,40
5900	2,90	3,34	3,41	1,72	1,90	2,08	2,19	2,40	2,58	2,11	2,25	2,33
5740	2,70	3,12	3,16	1,90	2,05	2,18	1,95	2,18	2,38	2,00	2,10	2,20
5330	2,45	2,88	3,07	2,10	2,25	2,30	1,85	2,04	2,21	1,90	2,00	2,10
5140	2,24	2,54	2,92	1,78	1,95	2,16	1,85	2,00	2,18	1,78	1,85	1,90
4960	2,10	2,40	2,53	1,70	1,90	2,05	1,70	1,95	2,09	1,70	1,78	1,85
4780	2,05	2,36	2,43	1,68	1,84	1,98	1,60	1,90	1,94	1,78	1,85	1,78
4690	2,09	2,36	2,53	1,44	1,70	1,95	1,70	1,95	2,00	1,85	1,90	1,85
4360	2,54	3,02	3,16	1,44	1,70	1,95	1,90	2,08	2,18	1,90	1,95	2,00

Din compararea graficelor și cu ajutorul tablei 4, rezultă o serie de concluzii, și anume: să luăm mai întîi în considerație variațiile lui λ_{max} pentru diferite cazuri.

Se constată că față de colorantul nr. 1, înlocuirea nucleului benzenic cu unul furanic, înlocuirea grupării dimetilamino cu o grupare dietilamino și în sfîrșit introducerea bromului în nucleul benzenic, aduce un efect net batochrom și din ce în ce mai marcant.

Astfel în timp ce colorantul nr. 1 are λ_{max} la 6100 Å, (5), colorantul nr. 5 are λ_{max} la 6270 Å adică o deplasare batochromă de 170 Å produsă de înlocuirea nucleului benzenic cu unul furanic. De aici concluzia că sistemul de electroni π al furanului este mai ușor deplasabil, necesitînd cuante de energie mai mici — lungimi de undă mai mari — decît în cazul benzenului. Se pare deci că în cazul furanului caracterul său aromatic deși analog cu al benzenului, se diferențiază totuși în anumite condiții.

În cazul coloranților ce conțin brom, din variația maximelor de absorbție se constată că introducerea bromului în nucleul benzenic în poziția para -colorantul nr. 3- aduce un efect bathochrom puternic,

Tabela 3

$$\log 100 \frac{E}{d}$$

λ Å	5. Verde furfuroil			6. Verde cristal			7. Verde brommetil furfuroil			8. Verde brometil furfuroil		
	0,01%	0,03%	0,05%	0,01%	0,03%	0,05%	0,01%	0,03%	0,05%	0,01%	0,03%	0,05%
7260	2,54	2,74	2,86	2,78	3,00	3,12	1,60	1,78	1,90	1,30	1,70	1,90
6650	2,60	2,77	2,98	2,78	3,00	3,12	2,00	2,08	2,20	1,78	1,85	2,00
6530	2,74	2,86	3,01	2,85	3,04	3,15	2,20	2,30	2,40	2,08	2,18	2,28
6440	2,84	2,95	3,05	2,98	3,09	3,27	2,38	2,48	2,54	2,25	2,38	2,45
6330	3,04	3,19	3,23	3,12	3,15	3,37	2,53	2,58	2,64	2,18	2,30	2,36
6300	3,23	3,28	3,38	3,20	3,23	3,45	2,52	2,55	2,61	2,15	2,25	2,30
6270	3,32	3,39	3,43	3,15	3,20	3,38	2,51	2,51	2,59	2,11	2,18	2,25
6190	3,07	3,17	3,37	2,87	3,18	3,30	2,43	2,48	2,57	2,05	2,15	2,18
6100	2,98	3,07	3,28	2,79	3,08	3,28	2,32	2,41	2,48	1,96	2,08	2,15
6000	2,90	2,98	3,22	2,50	2,99	3,22	2,20	2,32	2,43	1,85	2,00	2,08
5900	2,85	2,90	3,08	2,32	2,83	3,12	2,10	2,25	2,36	1,78	1,90	2,00
5740	2,71	2,85	3,01	2,18	2,80	3,00	1,90	2,15	2,28	1,60	1,70	1,95
5330	2,11	2,41	2,54	1,95	2,35	2,60	1,50	2,00	2,18	1,30	1,48	1,77
510	1,85	2,10	2,36	2,11	2,43	2,81	1,50	2,00	2,20	1,48	1,60	1,85
4960	2,40	2,65	2,81	2,26	2,78	3,04	1,60	2,11	2,28	1,60	1,78	1,95
4780	2,51	2,74	2,89	2,35	2,85	3,08	1,85	2,28	2,38	1,70	1,85	2,05
4690	2,58	2,78	2,96	2,44	3,00	3,10	1,85	2,28	2,38	1,78	1,95	2,11
4360	2,20	2,42	2,72	2,17	2,60	2,76	1,80	2,18	2,30	1,60	1,78	2,00

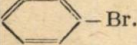
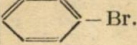
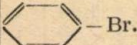
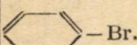
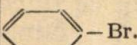
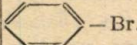
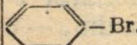
o deplasare de 200 Å, față de colorantul nr. 1 (6), în timp ce introducerea bromului în poziția 5 în nucleul furanic -colorantul nr. 7 — aduce tot un efect bathochrom, însă mult mai mic, o deplasare de 60 Å, față de colorantul nr. 5. Această diferită comportare a furanului față de benzen se datorește probabil tot conjugării aromatice specifice furanului.

Trecerea de la gruparea dimetilamino la gruparea dietilamino, adică mărirea bazicității colorantului, se manifestă tot printr-un efect bathochrom, deasemenea mai puternic pentru coloranții cu nucleu benzenic decât pentru cei cu nucleu furanic. Astfel în timp ce colorantul nr. 1 are λ_{max} la 6 100 Å, colorantul nr. 2 are λ_{max} la 6 270 Å, deci are loc o deplasare bathochromă de 170 Å, deplasare echivalentă cu înlocuirea nucleului benzenic cu un nucleu furanic — coloranții nr. 1 și nr. 5 —. În cazul coloranților cu nucleu furanic însă, deplasarea este mult mai mică și anume de la 6 270 Å pentru colorantul nr. 5 la 6 300 Å pentru colorantul nr. 6, adică o diferență de 30 Å.

De aici se vede că și la modificarea bazicității și la introducerea unui halogen în nucleu, furanul se comportă similar modificând efectul produs de substituent în sensul unei atenuări a acestuia.

Mai interesantă și mai greu de explicat, este acțiunea simultană a efectului adus de brom pe deoparte și gruparea dietilamino pe de altă parte. Am văzut că deplasarea lui λ_{max} pentru coloranții cu nucleu benzenic avea o valoare de 200 Å la introducerea bromului, — coloranții nr. 1 și nr. 3 — și o valoare de 170 Å la introducerea grupării dietilamino

Tabela 4

Substituent	Nucleu	λ max. Å	E max. 0,03%	Substituent	Nucleu	λ max. Å	E max. 0,03%	Dif. λ Å	Dif. E. 0,03%
CH ₃ —		6100	3,43	CH ₃ —		6270	3,39	170	0,04
C ₂ H ₅ —		6270	3,25	C ₂ H ₅ —		6300	3,23	30	0,02
CH ₃ —		6100	3,43	C ₂ H ₅ —		6300	3,23	200	0,20
C ₂ H ₅ —		6270	3,25	CH ₃ —		6270	3,39	0	—0,14
CH ₃ —		6100	3,43	C ₂ H ₅ —		6270	3,25	170	0,18
CH ₃ —		6270	3,39	C ₂ H ₅ —		6300	3,23	30	0,16
CH ₃ —		6300	3,04	CH ₃ —		6330	2,58	30	0,46
C ₂ H ₅ —		6330	2,81	C ₂ H ₅ —		6440	2,38	110	0,43
CH ₃ —		6300	3,04	C ₂ H ₅ —		6440	2,38	140	0,66
C ₂ H ₅ —		6330	2,81	CH ₃ —		6330	2,58	0	0,23
CH ₃ —		6300	3,04	C ₂ H ₅ —		6330	2,81	30	0,23
CH ₃ —		6330	2,58	C ₂ H ₅ —		6440	2,38	110	0,20
CH ₃ —		6100	3,43	CH ₃ —		6300	3,04	200	0,39
C ₂ H ₅ —		6270	3,25	C ₂ H ₅ —		6330	2,81	60	0,44
CH ₃ —		6270	3,39	CH ₃ —		6330	2,58	60	0,81
C ₂ H ₅ —		6300	3,23	C ₂ H ₅ —		6440	2,38	140	0,85
CH ₃ —		6100	3,43	C ₂ H ₅ —		6440	2,38	340	1,05
C ₂ H ₅ —		6330	2,81	CH ₃ —		6270	3,39	—60	—0,58

— coloranții nr. 1 și nr. 2 —. În cazul măririi bazicității și introducerii bromului simultan, se constată tot un efect batocrom, mai mic însă decât fiecare din cele două efecte considerate, manifestat printr-o deplasare de 130 Å — coloranții nr. 1 și nr. 4—.

În cazul furanului, deși fiecare din aceste efecte erau mai mici decât în cazul benzenului — 30 Å pentru coloranții nr. 5 și nr. 6 și de 60 Å

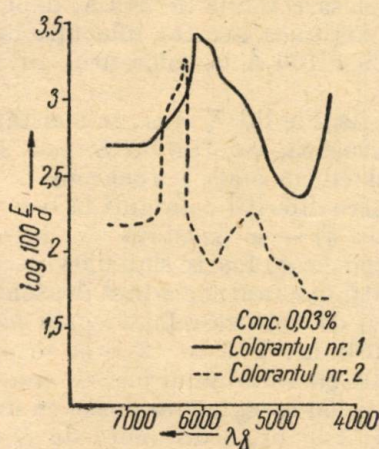


Fig. 1

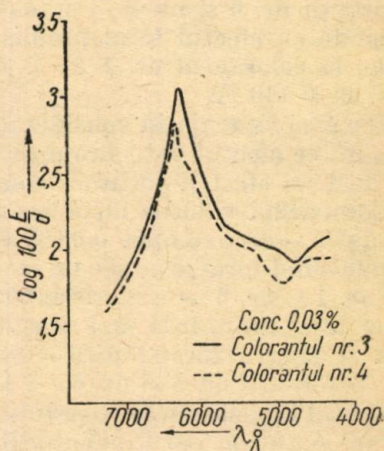


Fig. 2

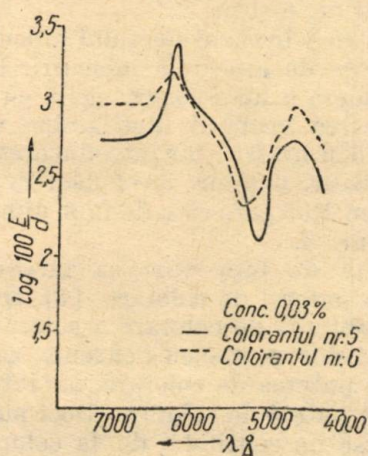


Fig. 3

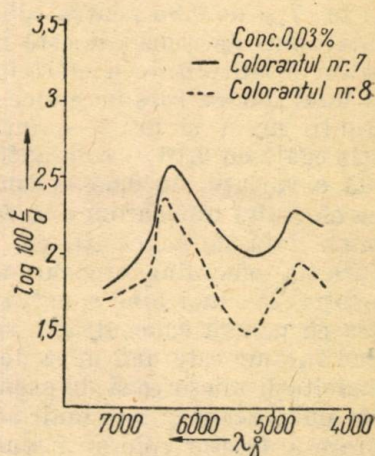


Fig. 4

pentru coloranții nr. 5 și nr. 7 — apărind astfel oarecum atenuate, în cazul acțiunii simultane a acestor două efecte, valoarea deplasării batochrome a lui λ_{max} este de 170 Å, — coloranții nr. 5 și nr. 8 — deci mai mare decât în cazul benzenului.

Aici pare să fie vorba de o comportare specifică a grupării dietilamino afectată de prezența simultană a bromului și a conjugării aromatice specifice furanului. Acest fapt indică însă și o stabilitate mult mai redusă a colorantului cu furan față de cel cu nucleu benzenic.

În fine se pare că efectele, aduse succesiv de înlocuirea nucleului benzenic cu nucleu furanic, de mărirea bazicității și de introducerea bromului în nucleu, sînt aditive, deplasarea batochromă totală fiind suma deplasărilor succesive date de fiecare din aceste efecte. Astfel introducerea nucleului furanic aduce o deplasare de 170 Å — coloranții nr. 1 și nr. 5 —, introducerea grupării dietilamino aduce o deplasare de 30 Å — coloranții nr. 5 și nr. 6 — iar introducerea bromului aduce o deplasare de 140 Å — coloranții nr. 6 și nr. 8 — adică o deplasare totală de 340 Å, deplasare ce coincide cu efectul total produs sub acțiunea acestor înlocuiri în trecerea de la colorantul nr. 1 cu λ_{max} la 6100 Å la colorantul nr. 8 cu λ_{max} la 6440 Å.

Dacă se ia acum în considerație variațiile lui E_{max} , se constată că pe măsură ce efectul batochrom se accentuează, valorile lui E_{max} scad; apare deci un efect hipochrom combinat cu un efect batochrom.

Comparînd valorile lui E_{max} pentru diferiții coloranți la o concentrație dată — de exemplu 0,03 % (Tabela 4) — se constată că: introducerea nucleului furanic aduce un efect hipochrom foarte slab 0,04 — coloranții nr. 1 și nr. 5 —; mărirea bazicității coloranților aduce deasemenea un efect hipochrom însă mai accentuat și de valoare relativ egală pentru benzen și pentru furan: 0,18 — coloranții nr. 1 și nr. 2 — și respectiv 0,16 — coloranții nr. 5 și nr. 6 —. Introducerea bromului însă diferențiază mult efectul hipochrom la coloranții cu nucleu furanic față de cei cu nucleu benzenic. Astfel în cazul coloranților nr. 1 și nr. 3 diferența de E_{max} este 0,39 și respectiv 0,44 pentru coloranții nr. 2 și nr. 4. În cazul coloranților cu nucleu furanic se constată diferențe de 0,81 pentru coloranții nr. 5 și nr. 7 și de 0,85 pentru coloranții nr. 6 și nr. 8.

Interesant de remarcat este faptul că și în cazul efectului hipochrom se constată o aditivitate a efectelor aduse de diferitele înlocuiri. Introducerea unui nucleu furanic aduce o scădere a lui E_{max} egală cu 0,04 — coloranții nr. 1 și nr. 5 —, introducerea grupării dietilamino aduce o variație egală cu 0,16 — coloranții nr. 5 și nr. 6 — iar introducerea bromului dă o variație de 0,85 — coloranții nr. 6 și nr. 8 —; deci în total valoarea efectului hipochrom este egală cu 1,05 care este de fapt diferența de E_{max} dată de coloranții nr. 1 și nr. 8.

Variația efectului hipochrom arată de fapt variația intensității de absorbție, sau mai bine spus variația puterii de colorare. [7]. De aici concluzia că pentru concentrații egale puterea de colorare a coloranților cu nucleu furanic este mai mică decît a celor cu nucleu benzenic, că mărirea bazicității micșorează de asemenea puterea de colorare, iar introducerea bromului scade și mai mult această putere de colorare. Deci puterea de colorare a acestor coloranți studiați scade continuu de la colorantul nr. 1, cu E_{max} de 3,43, la colorantul nr. 8, cu E_{max} de 2,38 și care are cea mai slabă putere de colorare.

De aceea este greu de presupus că se vor putea obține de la furfural o gamă mare de coloranți de acest tip, coloranți care să aibă o putere de colorare suficient de mare pentru a-i face utilizabili în scopuri practice.

În concluzie se poate spune că și pe această cale este confirmat caracterul aromatic al nucleului furanic, însă se pare că, deși analog cu al benzenului, în anumite condiții se manifestă specific, păstrîndu-se deci numai în anumite limite analogia celor două nuclee.

Din cele constatate mai sus rezultă că există o influență reciprocă între conjugarea aromatică a nucleului și acțiunea substituentului respectiv, influență ce se manifestă prin anumite efecte ce pun în evidență deosebirea, existentă totuși, dintre caracterul aromatic al celor două nuclee — benzenic și furanic —.

Datorită sensibilității lor, spectrele de absorbție, dau posibilitatea de a se urmări diferitele influențe, aduse de diverșii substituenți, ce afectează într-o măsură mai mică sau mai mare, structura acestui tip de coloranți.

Deasemenea spectrele de absorbție dau indicații asupra puterii de colorare, ca și asupra stabilității acestor coloranți, fapt destul de important dacă ne referim la unele utilizări practice.

Această lucrare a fost executată în Laboratorul de chimie organică al Facultății de chimie din Universitatea C. I. Parhon, București.

Laboratorul de chimie organică
Facultatea de chimie

BIBLIOGRAFIE

1. E. Fischer — O. Fischer, A. 194. 242. (1878);
O. Fischer, *J. für prak. Ch.* (2). 100.159. (1920).
2. C. Albu — A. Stratulă, *Anale Rom. Sov. Seria Chimie* 2.51. 1955.
3. *Organic Syntheses*, V. 21.23., XVII.20.22.
4. Z. N. Nazarova, *D.A.N. Uzb. S.S.R.* 4.40. 1953,
C. A. 49. 15 10261 g. 1955.,
Ref. Jurnal. 39483. 1954.
5. A. Hantsch, B. 52.509. (1919).
A. Hantsch — A. Burawoy, B. 67.793. (1934).
6. P. Ramart-Lucas, *Bull. Soc. Chim.* 12.477. 1945.
M. S. Kisteneva, *J. O. H.* XXVI. 7.2019. 1956.
7. I. S. Ioffe — B. G. Beleniki, *J. O. H.* XXIV. 2.353. 1954.

ИЗУЧЕНИЕ АБСОРБЦИОННЫХ СПЕКТРОВ НЕКОТОРЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ТИПА ТРИАРИЛМЕТАНА

Данное исследование включается в цикл работ изучающих вопрос строения красителей типа триарилметана.

Были синтезированы формулированные в виде леуко-оснований красители формы тетраалкилдиаминотриарилметана для которых измерялись абсорбционные спектры при трех концентрациях в водном растворе.

Обнаружен батохромный эффект для красителей с фурановым циклом по отношению бензального кольца и в случае замещения водорода брома в цикл.

Гипохромный эффект красителей с фурановым циклом констатируется увеличенным колебанием алкилоного радикала и введением брома в цикл.

Сделали вывод что в некоторых условиях ароматический характер фурана специфичен и несколько различен по отношению бензола.

Сила крашения фурановых красителей меньше бензоловых.

L'ÉTUDE DES SPECTRES D'ABSORPTION DE CERTAINS COLORANTS DU TYPE TRIARYLMÉTHANIQUE

Résumé

Le présent travail fait partie d'une série de recherches qui visent l'étude du problème de la structure des colorants triarylméthaniques. On a synthétisé les colorants indiqués dans le travail comme leucobases — de la forme tétraalkyldiaminotriarylméthanique — et on a déterminé leur spectre d'absorption, à trois concentrations différentes, en solution aqueuse.

On a constaté un effet bathochrome pour les colorants à noyau furanique en comparaison à ceux à noyau benzénique tant par la modification du radical alkylique par que l'introduction du brome dans le noyau.

On constate de même un effet hypochrome sur les colorants à noyau furanique, augmenté par la variation du radical alkylique et par l'introduction du brome dans le noyau.

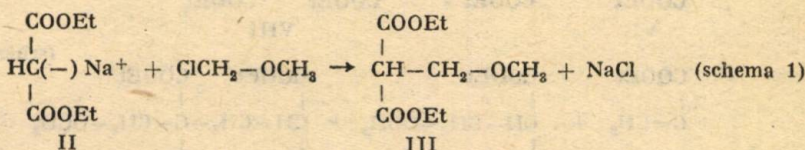
On tire la conclusion que dans certaines conditions, le caractère aromatique du furane se manifeste d'une manière spécifique et en quelque sorte différente du caractère aromatique du benzène.

Le pouvoir colorant des colorants à noyau furanique est moindre que celui des colorants à noyau benzénique.

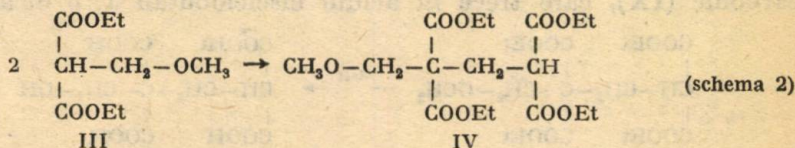
CONDENSAREA MONOCLORDIMETILETERULUI CU ESTERUL MALONIC ȘI CIANURA DE BENZIL

G. VASILIU și N. BĂRBULESCU

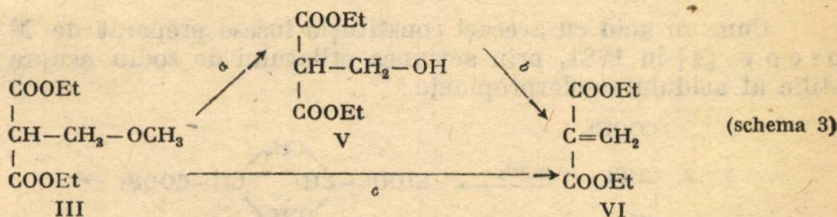
Acțiunea monoclordimetileterului (I) asupra esterului malonic sodat (II), a fost studiată de Perkin și Simonsen [12] încă din 1898. Acești autori arată că în condiții determinate are loc formarea unui produs normal de condensare, esterul etilic al acidului β -metoximetilmalonic III:



Acest eter ester (III) se comportă destul de curios așa că în mediu acid sau alcalin trece prin eliminare de alcool metilic în esterul etilic al acidului δ metoxibutan $\alpha\alpha\gamma\gamma$ tetracarbonic (IV):

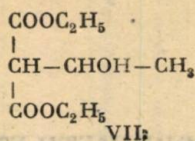


Mecanismul de obținere a produsului IV este probabil următorul: esterul (III) în prezență de ioni HO^- sau H^+ trece în esterul monohidroximetil malonic (V) (schema 3 a) care se deshidratează conducând la esterul metilen malonic (VI) (schema 3 b):

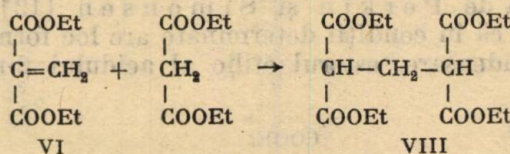


Nu este exclus ca eliminarea alcoolului metilic să se facă direct, obținându-se substanța (VI) (schema 3 c). Esterul monohidroximetil malonic (V) nici nu poate fi obținut în stare pură, deoarece trece în (VI)

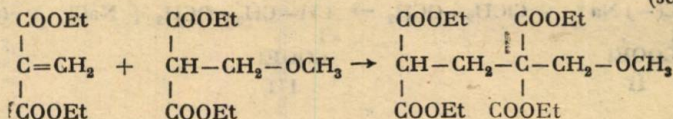
prin simplă încălzire. H. Gault [3] tocmai consideră ca anormală comportarea acestui alcool primar, care se deshidratează așa ușor spre deosebire de homologul său, esterul monohidroxietilmalonic VII, care distilă fără descompunere cu toate că gruparea $-\text{OH}$ este legată de un atom de carbon secundar



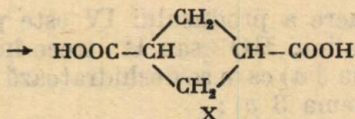
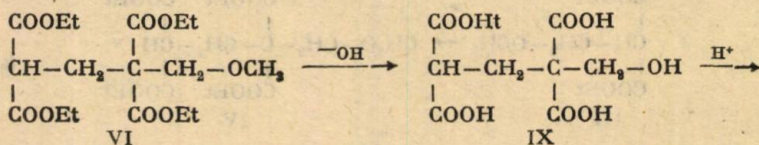
Esterul metilen malonic (VI) care se obține, poate intra în reacție tip Mihael, cu esterul malonic II (schema 4 a), conducând la metilen bismalonatul de etil (VIII) sau poate reacționa cu esterul etilic al acidului βametoximetilmalonic (III) (schema 4 b), conducând la eterul tetraetilic al acidului δ metoxibutan ααγγ tetracarbonic:



(schema 4)

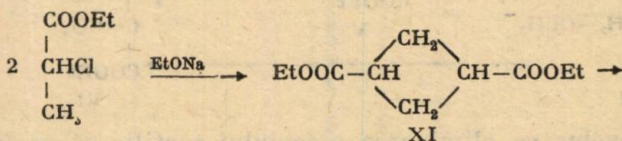


Perkin jr. și colaboratorii săi [1, 2] arată că prin saponificare cu apă de barită saturată, se obține din [IV] acidul δ oxibutan ααγγ tetracarbonic (IX), care trece în acidul cisciclobutan 1, 3 dicarbonic (X):



(schema 5)

Cum un acid cu aceeași constituție fusese preparat de Markovnicov [4] în 1881, prin acțiunea etilatului de sodiu asupra esterului etilic al acidului α-clorpropionic:

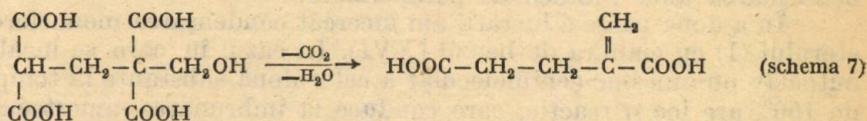


(schema 6)

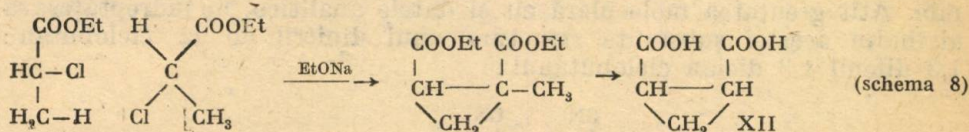
acid cu același punct de topire, timp de 50 de ani s-au făcut o serie de lucrări care admiteau ca bine stabilită structura acestui acid.

Urmărind să generalizăm acest tip de reacție pentru alți compuși avînd un metilen activ, am căutat să reluăm această sinteză în scopul stabilirii constantelor produșilor intermediari, care au fost foarte sumar caracterizați de Perkin și Simonsen. Obținerea acidului 1,3 ciclobutan dicarbonic prezenta și interes în legătură cu obținerea 1,3 diaminociclobutanului.

După cum vom arăta, am obținut diacidul lui Perkin și diamina corespunzătoare, însă constituția acestor compuși nu este aceea a unor derivați de la ciclobutan. În 1942 Buchmann, Reims și Schlater [5], arată că acidul obținut de Perkin nu este un derivat de la ciclobutan, ci este de fapt acidul α -metilenglutaric (XI) cu temperatura de topire 130°C :

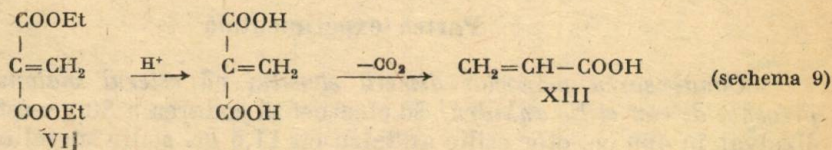


Este interesant de menționat că nici acidul bibazic obținut de Markovnikov nu are constituția unui derivat de la ciclobutan. Cercetările făcute de Deutsch și Buchmann [6] au arătat că constituția acidului lui Markovnikov este aceea a acidului 1-metil-ciclopropan 1,2 dicarbonic cu temperatura de topire 131°C (XII). Acest acid ia naștere în felul următor :



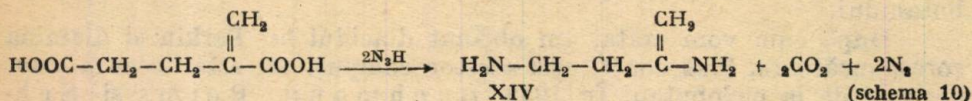
În 1951 un grup de cercetători [6] reușesc să facă sinteza acizilor 1,3 ciclobutan dicarbonic cis și trans. pe altă cale și arată că se deosebesc radical de acizii obținuți de Perkin și Markovnikov.

În prima parte a acestei lucrări am căutat să studiem sistematic mersul reacției lui Perkin și Simonsen. Făcînd să reacționeze monoclordimetil eterul (I) [7] asupra esterului malonic sodat [II], am obținut în mediu de eter etilic metilenmalonatul de etil (VI) cu un randament de 59%. Prin saponificare în mediu de acid clorhidric diluat (17%) metilenmalonatul de etil se transformă în acid acrilic :



Efectuînd condensarea monoclordimetil eterului cu ester malonic sodat în toluen anhidru, la o temperatură pînă la 119°, are loc formarea esterului (IV) cu un randament de 25%, obținîndu-se doar 7% metilenmalonat de etil. Prin saponificarea în mediu acid, esterul (IV) conduce la acidul α metilenglutaric (XI) cu un randament de 60%.

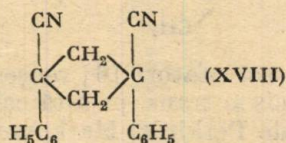
Acidul α -metilenglutamic prin tratarea cu acid azotidric, în condițiile reacției Schmidt, trece în diamina corespunzătoare 2,4-diaminobutilen-1 (XIV), cu un randament de 22%. Diamina a fost separată sub formă de complex cu tetraclorură de platin:



Randamentul mic în diamină în condițiile reacției Schmidt, se datorește probabil dublei legături, care în prezența acidului sulfuric conduce la formarea unor produși de polimerizare.

În a doua parte a lucrării am încercat condensarea monoclorodimetil-eterului (I) cu cianura de benzil (XVI). În cazul în care se încălzește în autoclav un amestec echimolecular a celor două substanțe la temperatura de 150°, are loc o reacție, care conduce la înbrunarea amestecului și la mărirea considerabilă a indicelui de refracție. Din acest amestec se separă după câțiva timp cristale de acid fenil acetic (XVII) în foarte mici cantități (cca. 4%), restul substanței prezentându-se sub forma unui ulei vâcos care nu a putut fi distilat fracționat.

Dacă se efectuează condensarea cu cianură de benzil sodată în mediu de eter etilic, are loc o reacție foarte energetică. După descompunere și fracționare se obține un lichid uleios, care distilă la 207 — 209°/0,5 mm. Atât greutatea moleculară cât și datele analitice, ne îndreptățesc să atribuim acestei substanțe structura unui dinitril de la ciclobutan:



Formarea acestui dinitril al ciclobutanului și stabilitatea pe care o prezintă este probabil avantajată de prezența grupelor fenil. Prin hidroliza 1,3-difenil-1,3-dicianciclobutanului cu potasa amilică, după 19 ore de încălzire, se saponifică numai o grupare — CN, obținându-se acidul 1,3-difenil-1-cianciclobutan-3-carbonic (XIX).

Partea experimentală

Condensarea monoclorodimetil-eterului cu esterul malonic sodat în prezență de eter etilic anhidru. Se efectuează sodarea a 80 gr. ester malonic dizolvat în 400 cc. eter etilic anhidru cu 11,5 gr. sodiu metalic sub formă de sîrmă, cu Ø 0,5 mm. Se formează după 14 ore o pastă albă, care se încălzește la reflux timp de o oră apoi în amestecul răcit cu gheață se adaugă treptat 41 gr. din eterul (I) în 40 cc. eter etilic anhidru. Reacția decurge destul de moderat, derivatul sodat sub formă de pastă se dizolvă separându-se clorura de sodiu. Temperatura nu s-a ridicat în timpul reacției peste 25°. După 20 ore repaos, se descompune cu apă, se spală soluția

eterică cu soluție de bicarbonat de sodiu, apoi cu apă și se usucă pe sulfat de sodiu anhidru. După îndepărtarea eterului, produsul de reacție este distilat la vacuum, când trece tot în intervalul 105—187°/6 mm obținut 85 gr. Prin distilarea fracționată la vacuum, se obține ester malonic nereacționat și ester etilic al acidului metilenmalonic :

Luat în distilare 83 gr.

Fr. 1	T. f.	73—74°/3 mm	n_D^{20}	— 1,4150	14 gr.
Fr. 2	„	74—100°/3 mm	„	— 1,4200	5,,
Fr. 3	„	100—102°/3 mm	„	— 1,4225	42,,
Fr. 4	„	102—160°/3 mm	„	— 1,4380	20 „
				rezidu	1 „

Fracțiunea 1 reprezintă esterul malonic nereacționat. Fracțiunea 3 reprezintă esterul metilenmalonic, care supusă distilării la vacuum, are următoarele constante :

T.f. 101—102,5°/3 mm; n_D^{20} — 1,4225; d_4^{20} — 1,0401

Calculînd refracția moleculară, găsim pentru esterul etilic al acidului metilenmalonic MR_D —41,985; din datele experimentale MR_D —42,06.

Avînd în vedere că fracțiunea 1 este malonat de etil nereacționat, metilenmalonatul de etil rezultă cu un randament de 59%.

Saponificarea metilenmalonatului de etil. 25 gr. ester sînt încălzite cu 125 cc HCl 17,5%, timp de 5 ore, cînd se dizolvă tot esterul în soluția apoasă. Soluția miroase puternic a acid acrilic. După distilare la presiune atmosferică a acidului clorhidric, rămîn numai aproximativ 3 gr de acid brun uleios neidentificat. Acidul acrilic a fost antrenat cu vaporii de apă. Acidul clorhidric este neutralizat cu carbonat de calciu iar acidul acrilic după extracție cu eter este distilat. Se obțin 6 gr. cu T.f. 142°.

Condensarea monoclordimetileterului cu esterul malonic sodat în prezență de eter etilic anhidru urmată de încălzire peste 100° a produșilor de reacție. În mod analog ca mai sus se efectuează condensarea a 480 gr. ester malonic în 1600 cm³ eter etilic anhidru cu 65 g. sodiu metalic și 240 g. eter monoclorurat. După efectuarea condensării, clorura de sodiu este filtrată și se efectuează distilarea eterului, pînă ce conținutul balonului de distilare ajunge la temperatura de 110°C. Se distilă la vacuum cu o coloană de fracționare.

Fr. 1	T. f.	70—120°/2 mm	n_D^{20}	— 1,4151	80 gr.
Fr. 2	„	120—180°/2 mm	„	— 1,4350	105 „
Fr. 3	„	180—210°/2 mm	„	— 1,4400	288 „
				Reziduu	25 „

Fracțiunile 2 și 3 prin distilare fracționată la vacuum ne furnizează 110 gr metilen bismalonat de etil și 95 gr. tetraetil ester al acidului δmetoxi butan ααγγ tetracarbonic.

Condensarea monoclordimetileterului cu esterul malonic sodat în mediu de toluen. Efectuînd condensarea a 170 gr ester malonic dizolvat în 500 cc toluen cu 23 gr. sodiu metalic și 100 gr. eter monoclorurat, se constată o vie reacție care se menține pînă ce se adaugă cam 2/3 din eterul monoclorurat, după care reacția exotermă se moderează. După descompunerea

cu apă, distilarea toluenului și fracționarea produsului la vacuum, se obțin următoarele fracțiuni:

Fr. 1	T. f.	85—192°/6 mm	n_D^{20}	— 1,4301	40 gr.
Fr. 2	„	192—199°/6 mm	„	— 1,4400	80 „
Fr. 3	„	199—201°/6 mm	„	— 1,4410	35 „
Fr. 4	„	201—240°/6 mm	„	— 1,4470	30 „
				Reziduu	15 „

Prin distilare repetată la vacuum cu coloană de distilare, se obțin următoarele fracțiuni:

luat pentru distilare 180 gr.

Fr. 1	T. f.	73— 80°/6 mm	n_D^{20}	— 1,4152	25 gr.
Fr. 2	„	80—180°/6 mm	„	— 1,4300	12 „
Fr. 3	„	180—185°/6 mm	„	— 1,4390	40,5 „
Fr. 4	„	185—199°/6 mm	„	— 1,4410	10 „
Fr. 5	„	199—201°/6 mm	„	— 1,4460	50 „
Fr. 6	„	201—236°/6 mm	„	— 1,4470	30,5 „
				Reziduu	10,5 „

Fracțiunea 3 reprezintă metilenbismalonatul de etil:

T. f. 184—185°/6 mm; n_D^{20} — 1,4388; d_D^{20} — 1,120

MR_D — calc. 78,086; MR_D — găsit 77,93.

Fracțiunea 5 reprezintă tetraetilesterul acidului metoxibutan tetracarbonic (IV):

T. f. 199—201; n_D^{20} — 1,4461; d_D^{20} — 1,1367

MR_D — calc. 88,965; MR_D — găsit 88,06.

Prin încălzire a 35 gr. din esterul IV, cu 200 cc. HCl 17%, timp de 8 ore, are loc saponificarea esterului. Apa și acidul clorhidric sînt distilate la coloană, iar acidul α metilenglutaric se distilă la vacuum. Cristalizează imediat, obținându-se 10 gr. acid care după recristalizare din eter are T.t. 131°. Fracțiunea 6 cu temperatura de fierbere 201—236° furnizează același acid prin saponificare.

Obținerea 2,4 diaminobutilen-1 prin reacție Schmidt. 14 gr. acid α -metilenglutaric se dizolvă în 20 cc. acid sulfuric concentrat și se introduce într-un balon prevăzut cu pîlnie de picurare și refrigerent ascendent. Refrigerentul ascendent este legat de un vas pentru numărât bulele de gaz, în care se află benzen. Se adaugă soluția de benzen a acidului azothidric (preparată din 20 gr. azidă de sodiu) timp de 2 ore. Are loc o degajare de N_2 și CO_2 care durează cam 10—12 ore. După acest timp se face o încălzire la reflux, apoi se alcalinizează cu hidroxid de sodiu și se antrenează cu vapori de apă diamina formată. Soluția apoasă a aminei este tratată cu $PtCl_4$ cînd precipită complexul: $PtCl_4 \cdot C_4H_{10}N_2$. Obținut 8 gr. complex adică 22%.

0,2572 g. subst.: 0,1286 gr. PtO (0,1184 gr. Pt)

14,6 cm³ N_2 (25°, 746 mm)

găsit Pt % 46,03; N % 6,37

$PtCl_4 \cdot C_4H_{10}N_2$ calc. Pt % 46,30; N % 6,62

Condensarea monoclordimetileterului cu cianura de benzil în autoclav la 150°. Amestecul a 25 gr. eter monoclorurat și 40 gr. cianură de benzil se încălzește în autoclav la 150°, timp de o oră, presiunea ajungând la 50 atm. Se lasă autoclavul să se răcească și produsul de reacție este turnat într-un pahar berzelius să se răcească. Se obțin după cîtva timp cristale de acid fenil acetic care se separă prin filtrare. După recristalizare din alcool etilic T.t. 76—77°. Randament 4%. Restul substanțe se prezintă sub forma unui ulei viscos brun cu miros greu.

Condensarea monoclordimetileterului cu cianură de benzil sodată. Într-un balon prevăzut cu agitator mecanic, refrigerent ascendent și pîlnie de picurare se introduc 300 cc. eter etilic anhidru. Se adaogă 39 gr. NaNH_2 fin pulverizată, apoi încetul cu încetul timp de 2 ore, se adaogă 117 gr. cianură de benzil. Tot timpul sodării are loc o agitare puternică. Se lasă în repaos 12 ore, apoi se adaogă o soluție de 80 gr. eter monoclorurat în 100 cc. eter etilic anhidru. Are loc o reacție foarte puternică în tot timpul adăogirii, care durează 4 ore. Se fac descompunerea cu apă, apoi după uscarea pe sulfat de sodiu anhidru, se distilă mai întîi eterul, apoi se distilă la vacuum produsul de condensare :

Fr. 1	T. f.	70—109°/5 mm	n_D^{20}	— 1,5220	7 gr.
Fr. 2	„	109—200°/5 mm	„	— 1,5580	39 gr.
Fr. 3	„	200—205°/6 mm	„	— 1,5650	41 gr.
			reziduu		20 gr.

Se efectuează o nouă distilare la vacuum, cînd se obțin următoarele fracțiuni :

luat pt. distilare 80 gr.

Fr. 1	T. f.	70—115°/5 mm	n_D^{20}	— 1,5220	2 gr.
Fr. 2	„	115—200°/5 mm	„	— 1,5400	5 gr.
Fr. 3	„	200—220°/5 mm	„	— 1,5770	50 gr.
Fr. 4	„	220—230°/5 mm	„	— 1,5800	18 gr.

Fracțiunile 3 și 4 sînt reunite și antrenate cu vapori de apă, spre a înlătura cianura de benzil eventual rămasă. Apoi se reia cu eter etilic și se distilă la vacuum, obținîndu-se 40 gr. substanță care distilă la 207—209°/0,5 mm. ; n_D^{20} —1,5820 ; d_D^{20} —1,1170

Acastă substanță este 1,3 difenil — 1,3 dicianciclobutanul :

0,2908 gr. substanță ; 12,78 gr. C_3H_8 ; $\Delta t = 0,46^\circ$
 0,0941 gr. „ „ : 0,2888 gr. CO_2 ; 0,0465 gr. H_2O
 găsit : M — 252 ; N% — 10,20 ; C% — 83,69 ; H% — 5,48
 $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2$ calc. : M — 258 ; N% — 10,85 ; C% — 83,72 ; H% — 5,42.

Saponificarea dinitrilului 1,3 difenil-1,3 dicianciclobutanul XVI 10 gr. dinitril se încălzește la fierbere cu 15 gr. KOH dizolvat în 40 cc. alcool amilic timp de 19 ore. Are loc degajarea din ce în ce mai încet a amoniacului. Alcoolul amilic este antrenat cu vapori de apă, acidul este pus în libertate cu HCl 20%. Se extrage cu eter și se distilă la vacuum la temperatura de 200—220°/0, 5 mm. Prin tratare cu amoniac și apoi cu AgNO_3 se repară sarea de argint, care este analizată :

0,2529 gr. Substanță : 6,8 cc. N_2 (760 mm., 22°).
 0,2996 gr. „ „ 0,0871 gr. Ag.
 găsit : N% 3,11 ; Ag. % 29,07.
 $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Nag}$ calc. : N% : 3,64 ; Ag. % : 28,12.

Laboratorul de chimie organică
 Facultatea de chimie

BIBLIOGRAFIE

1. J. L. Simonsen, *Soc. 1908* 93 1777—89 (Cl. C 1909 I 151).
2. W. H. Perkin și J. L. Simonsen, *Soc. 1909* 95 1166—78 (Cl. C 1909 II 802).
3. H. Gault, *Bull. Soc. Chim. 1955* 2 296.
4. Markovnikov și Krestovnikov, *A 1881* 208 333—349.
5. Buchmann Reims și Schlatter, *J. Am. Chem. Soc. 1942* p. 2703.
6. Deutsch și Buchmann, *Experientia 1950* 6 462.
7. C. Favre, *Bull. Soc. Chim. 1894* Mem. 880.

КОНДЕНСАЦИЯ ХЛОРДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА С МАЛОНОВЫМ ЭФИРОМ И С ЦИАНИСТЫМ БЕНЗИЛОМ

Авторы исследовали конденсацию малонового эфира с хлордиметиловым эфиром с целью обобщения этой реакции в случае других веществ имеющих активную метиленовую группу. Некоторые экспериментальные условия уточнены и получился α метилен — диаминопропан действием N_3H на α метиленглutarовую кислоту.

При конденсации хлордиметилового эфира с цианистым бензилом в автоклаве при 150° получены в небольшом количестве, фенил уксусная кислота и маслообразная жидкость неидентифицирована. При конденсации хлордиметилового эфира с натриевым производным цианистого бензила получается 1,3 дифенил 1,3 дициан-циклобутан который при омылении превращается в 1,3 дифенил, 1 циан циклобутан карбовая кислота.

CONDENSATION DE L'ÉTHÉR MÉTHYLIQUE CHLORÉ AVEC LE MALONATE D'ÉTHYLE ET LE CYANURE DE BENZYLE

Résumé

Les auteurs ont étudié la condensation du malonate d'éthyle avec l'éther méthylique dans le but de généraliser cette réaction dans le cas d'autres substances ayant un groupe CH_2 actif. On a précisé certaines conditions expérimentales et on a préparé l' α -méthylène- α - β -diaminopropane par l'action de l'acide azohydrique sur l'acide α -méthylène-glutarique.

La condensation de l'éther méthylique chloré avec le cyanure de benzyle dans l'autoclave à 150° donne à côté d'une petite quantité d'acide phénylacétique une huile visqueuse qui n'a pas pu être fractionnée. — La condensation de l'éther chloré avec le cyanure de benzyle sodé a conduit à la formation d'un dérivé du cyclobutane le 1,3-diphényl-1,3-dicyanocyclobutane qui par saponification par la potasse amylique donne l'acide 1,3-diphényl-1-cyan-cyclobutane carbonique.

MICRODOZAREA INDIRECTĂ A ACIDULUI ASCORBIC CU AJUTORUL CUPRISULFOSALICILATULUI DE SODIU

C. RABEGA, R. STĂNESCU și M. RABEGA

Pentru dozarea acidului ascorbic se procedează astfel :

Se dozează mai întâi prin metoda iodometrică HAËN și LOW cantitatea de cupru cupric cuprinsă în 10 cmc de cuprisulfosalicilat de sodiu 2% (17,66 mg. Cu^{2+}).

Dozînd în același mod cuprul cupric în aceeași cantitate de cuprisulfosalicilat de sodiu în prezența unor cantități crescînde de acid ascorbic (2 mg, —15 mg.), se obțin cantități din ce în ce mai mici de cupru cupric (16,71 mg.—2,54 mg.), deoarece prin acțiunea reducătoare a acidului ascorbic cantități corespunzătoare de oxid cupric sînt transformate în oxid cupros.

Cantitățile crescînde de cupru cupros (0,95 mg.—15,12 mg.) corespunzătoare cantităților de oxid cupros formate în reacție, se determină prin calcul, scăzînd pentru fiecare probă de analizat cantitatea de cupru cupric dozată în prezența acidului ascorbic din cantitatea de cupru cupric (17,66 mg.) dozată în aceeași cantitate de reactiv, dar în absența acidului ascorbic.

Întrucît există o proporționalitate directă între cantitățile de cupru cupros determinate prin calcul și cantitățile de acid ascorbic, puse în probele de analizat, această relație ne îngăduie dozarea indirectă a acidului ascorbic cuprins între 2—15 mg.

Întrebuințînd succesiv 1, 2, 3, 4 și 5 cmc. soluție de acid ascorbic 0,2% se obțin datele experimentale medii centralizate în tabela 1.

Pentru dozarea indirectă a acidului ascorbic din soluții de concentrații diferite (0,3%, 0,4%, și 0,5%) s-a procedat în același mod, iar datele experimentale medii sînt cuprinse în tabelele 2, 3, 4, :

Reprezentînd grafic variația cantității de tiosulfat de sodiu $n/10$, întrebuițată la titrarea probelor de analizat, se constată că această variație nu este peste tot rectiliniară ca în cazul tuturor celorlalte substanțe reducătoare analizate de noi (fig. 1). Acest fapt oglindește unele transformări care au loc în structura acidului ascorbic și pe care noi ne propunem să le studiem într-o lucrare viitoare.

Ținînd seama de faptul că oxidarea acidului ascorbic se face în mai multe etape, era interesant de stabilit, dacă în condițiile metodei noastre acidul dehidro-ascorbic rezultat în prima etapă, se transformă prin scindare în acid oxalic și acid l-treonic.

Apariția acidului oxalic se poate pune în evidență în filtrat, prin formarea unui precipitat de oxalat de calciu, cu ajutorul clorurii de calciu.

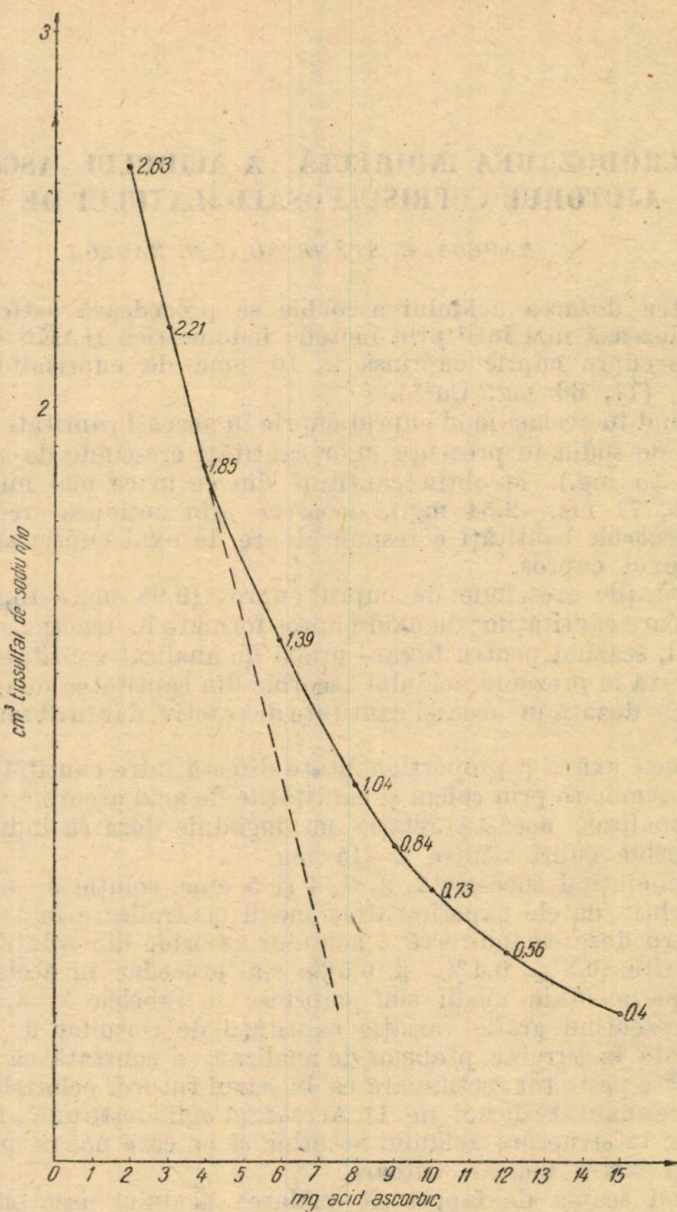


Fig. 1 Reprezentarea grafică a variației cantității de tioușulfat n/10 întrebuințată la titrarea probelor analizate

Acest fapt ne sugerează ideea de a completa eventual lucrarea de față prin dozareaANGANOMETRICĂ a acidului oxalic, rezultat în aceste condiții, avînd astfel o posibilitate în plus de verificare a metodei noastre cu ajutorul cuprisulfosalicilatului de sodiu.

Cu prilejul acestei lucrări s-au tras următoarele concluzii :

— Acidul ascorbic poate fi dozat cu ajutorul cuprisul fosalicilatului de sodiu între limitele 2 — 15 mg

— Metoda este foarte precisă, rezultatele obținute fiind confirmate și pe altă cale (metoda cu iodat), iar erorile experimentale sînt practic neglijabile.

— Microdozarea unei probe de analiză durează circa 7 minute.

Tabela 1

Concentrația soluției de acid ascorbic, 0,2 %

Nr. cmc. de cuprisulfosalicilat de sodiu 2%	Acid ascorbic mg/cmc.	Nr. cmc. de tiiosulfat de sodiu n/10 (valoarea medie a 10 probe)
10	2	2,63
10	4	1,85
10	6	1,39
10	8	1,04
10	10	0,73
10	12	0,56

Tabela 2

Concentrația soluției de acid ascorbic : 0,3 % :

Nr. cmc. de cuprisulfosalicilat de sodiu 2%	Acid ascorbic mg/cmc.	Nr. cmc. de tiiosulfat de sodiu n/10 (valoarea medie a 10 probe)
10	3	2,21
10	6	1,39
10	9	0,84
10	12	0,56

Tabela 3

Concentrația soluției de acid ascorbic : 0,4 % :

Nr. cmc. de cuprisulfosalicilat de sodiu 2%	Acid ascorbic mg/cmc.	Nr. cmc. de tiiosulfat de sodiu n/10 (valoarea medie 10 probe)
10	4	1,85
10	8	1,39
10	12	0,56

Tabela 4

Concentrația soluției de acid ascorbic : 0,5 % :

Nr. cmc. de cuprisulfosalicilat de sodiu 2%	Acid ascorbic mg/cm	Nr. cmc. tiiosulfat de de sodiu n/10 (valoarea medie a 10 probe)
10	5	1,60
10	10	0,73
10	15	0,40

Catedra de chimie
Facultatea de științe naturale

BIBLIOGRAFIE

1. C. Rabega, *O nouă metodă pentru microdozarea indirectă a glucozei cu ajutorul cuprisulfosalicilatului de sodiu* (1956, Analele Universității „C. I. Parhon” No. 12, pag. 57).
2. C. Rabega, R. Stănescu, M. Rabega și T. Oșorhan, *Microdozarea indirectă a unor ose și dioside reducătoare cu ajutorul cuprisulfosalicilatului de sodiu* (1956, Analele Universității „C. I. Parhon” Nr. 12, pag. 65).

КОСВЕННОЕ МИКРООПРЕДЕЛЕНИЕ ВИТАМИНЫ «С» С ПОМОЩЬЮ МЕДНОСУЛЬФОСАЛИЦИЛЬНОГО НАТРИЯ. (I)

В этой работе показывается что, водянные растворы витамина С в известных концентрациях между 2—15 мгр. км.³, могут быть косвенно определены с помощью 2% медносульфосалицильного натрия.

LE MICRODOSAGE DE L'ACIDE ASCORBIQUE A L'AIDE DU CUPRISULFOSALICYLATE DE SODIUM

Résumé

On montre dans cet ouvrage que les solutions aqueuses d'acide ascorbique de concentration connues, comprises entre 2-15 mg./cm.³. peuvent être dosées indirectement, à l'aide du cuprisulfosalicylate de sodium

MICRODOZAREA INDIRECTĂ A FRUCTOZEI ȘI A ZAHAROZEI DUPĂ INVERSIUNE AU AJUTORUL CUPRISULFOSALICILATULUI DE SODIU

C. RABEGA, M. RABEGA și R. STĂNESCU

Într-o lucrare anterioară*) s-a arătat că metoda de dozare indirectă a glucozei cu ajutorul cuprisulfosalicilatului de sodiu prezintă reale avantaje ca micrometodă și s-a anticipat, cu această ocazie, că este foarte probabil ca noua metodă să fie aplicată pentru dozarea indirectă nu numai a altor ose, ci chiar și a altor substanțe direct reducătoare.

Pentru a vedea dacă soluția de cuprisulfosalicilat de sodiu 2% poate fi întrebuințată ca reactiv pentru dozarea și a altor substanțe reducătoare, în altă lucrare**) s-a aplicat aceeași metodă la manoză, galactoză, maltoză și lactoză.

Rezultatele obținute pe soluții de substanțe pure ne-au determinat să vedem dacă metoda noastră ar fi aplicabilă și în cazul unora dintre substanțele reducătoare, care se găsesc amestecate cu alte substanțe în unele lichide biologice.

Întrucât în compoziția unora din lichidele biologice intră pe lângă alte substanțe — fructoză și zaharoză, era necesar să vedem mai întâi dacă metoda poate fi aplicată soluțiilor de diferite concentrații cunoscute de fructoză și zaharoză invertită.

În acest scop, în lucrarea de față, s-au dozat prin metoda noastră, mai întâi cantități de fructoză cuprinse între 2—10 mg. și apoi cantități între aceleași limite din amestecul de fructoză și glucoză ce rezultă prin inversiunea zaharozei.

Pentru microdozarea acestora se procedează astfel :

A. Microdozarea fructozei din soluții de diferite concentrații

Se dozează mai întâi prin metoda iodometrică HAËN și LOW cuprul cupric (Cu^{2+}) din 10 cmc de cuprisulfosalicilat de sodiu 2% (17,66 mg. Cu^{2+}).

*) Constantin Rabega, „O nouă metodă pentru microdozarea indirectă a glucozei cu ajutorul cuprisulfosalicilatului de sodiu” (1956, Analele Universității „C. I. Parhon” Nr. 12, pag. 57).

**) Constantin Rabega, R. Stănescu, M. Rabega și T. Oșorhan, Microdozarea indirectă a unor ose și dioside reducătoare cu ajutorul cuprisulfosalicilatului de sodiu (1956, Analele Universității „C. I. Parhon” Nr. 12, pag. 65).

Se dozează apoi prin aceeași metodă cuprul cupric din 10 cmc de cuprisulfosalicilat de sodiu 2% în prezența unor cantități crescînde de fructoză (2—10 mg). și rezultă cantități din ce în ce mai mici de cupru cupric (16,01—2,73 mg.) deoarece prin acțiunea reducătoare a fructozei cantități corespunzătoare de oxid cupric sînt transformate în oxid cupros.

Cantitățile crescînde de cupru cupros (1,65—14,93 mg.) corespunzătoare cantităților de oxid cupros rezultate din reacție, se află scăzînd pentru fiecare probă de analizat — cantitatea de cupru cupric dozată din 10 cmc de cuprisulfosalicilat de sodiu 2% în prezența fructozei — din cantitatea de cupru cupric dozată din aceeași cantitate de reactiv, în absența fructozei.

Pe baza proporționalității directe existente între cantitățile de cupru cupros, aflate prin calcul, și cantitățile de fructoză puse în probele de analizat, se procedează la *dozarea indirectă a fructozei cuprinsă între 2—10 mg.*

Întrebuințînd succesiv 1, 2, 3, 4 și 5 cmc. soluție de fructoză 0,2%, 1, 2, și 3 cmc. soluție de fructoză 0,3%, 1 și 2 cmc. soluție de fructoză 0,4% și 1 și 2 cmc soluție de fructoză 0,5% se obțin datele experimentale medii cuprinse în tabelele 1, 2, 3, 4.

Tabela 1

Concentrația soluției de fructoză: 0,2%

Nr. cmc de cuprisulfosalicilat 2%	Fructoză mg/cmc.	Nr. cmc. tiosulfat de sodiu n/10: (valoarea medie a 10 probe)
10	2	2,52
10	4	1,99
10	6	1,47
10	8	0,95
10	10	0,43

Tabela 2

Concentrația soluției de fructoză: 0,3%

No. cmc. de cuprisulfosalicilat de sodiu 2%	Fructoză mg/cmc	Nr. cmc. de tiosulfat de sodiu n/10: (valoarea medie a 10 probe)
10	3	2,25
10	6	1,47
10	9	0,69

Tabela 3

Concentrația soluției de fructoză: 0,4%

Nr. cmc de cuprisulfosalicilat de sodiu 2%	Fructoză mg/cmc.	No. cmc. de tiosulfat de sodiu n/10 (valoarea medie a 10 probe)
10	4	1,99
10	8	0,95

Tabela 4

Concentrația soluției de fructoză: 0,5%

Nr. cmc. de cuprisulfosalicilat de sodiu 2%	Fructoză mg/cmc	Nr. cmc. de tiosulfat de sodiu n/10 (valoarea medie a 10 probe)
10	5	1,60
10	10	0,43

Pe baza datelor din tabelele de mai sus, se reprezintă variația cantității de tiosulfat de sodiu n/10, întrebuințată la titrarea probelor și se constată că *această variație este liniară* (graficul 1).

B. Microdozarea zaharozei după inversiune

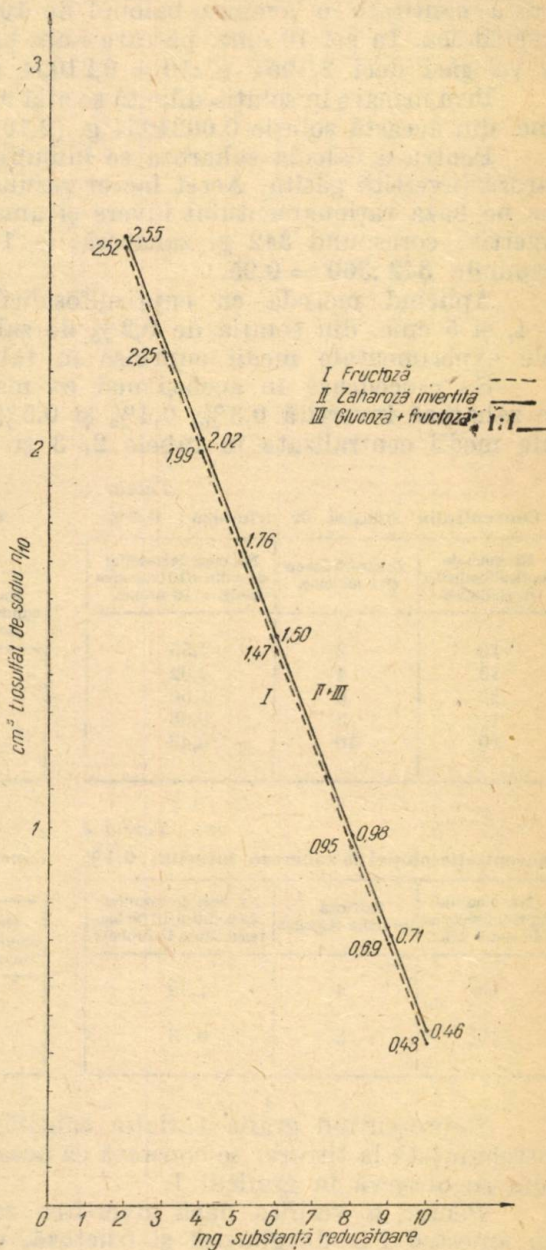
Se știe că zaharoza ca atare nu este reducătoare; este însă reducătoare zaharoza invertită (amestec echimonecular de glucoză și fructoză), care se obține ușor. Întrucît fructoza din zaharoză invertită se modifică în parte și dispăre așa dar ca oă reducătoare — în cazul cînd

inversiunea se face cu o soluție prea concentrată de acid, sau la o temperatură prea ridicată — de aceea se folosește metoda clasică pentru inversiunea zaharozei. După această metodă*) se procedează astfel:

Se cântărește la balanța analitică o cantitate de 2 g. zaharoză pulverizată, se trece cantitativ într-un balon cotat de 100 cmc. și se adaugă apă pînă la 70—75 cmc. Se adaugă 5 cmc. acid clorhidric concentrat (densit 1,188), se agită, se introduce un termometru în balon și apoi se pune balonul într-o baie de apă, încălzită mai dinainte la 70°.

Urmărind cu atenție ridicarea temperaturii la termometru, se agită din cînd în cînd și se ține exact 5 minute la 67—70°, socotind această durată din momentul cînd a fost atinsă temperatura, care trebuie menținută tot timpul între aceste limite. Pentru ca temperatura să fie aceeași în toată masa soluției, se agită balonul din cînd în cînd, scoțindu-l pentru scurt timp din bae. Întrucît pentru încălzirea soluției din balon pînă la 67—70° ajung aproximativ 5 minute, urmează că toată operațiunea inversiunii să nu dureze mai mult de 10 minute.

După efectuarea inversiunii, se scoate balonul din bae, se răcește imediat la robinet și se scoate termometrul, spălîndu-l cu foarte puțină apă care se strînge în balon. Apoi se neutralizează acidul cu o soluție concentrată de hidroxid de sodiu sau de potasiu 20% în prezența metiloranjului ca indicator. După neutralizare se aduce la semn și se agită bine pentru omogenizare. Pentru a obține soluția 0,2% de zaharoză invertită, din soluția de mai



Graficul 1

*) Iuliu Voicu: Lucrări practice de tehnologie agricolă (1937)

sus se iau 10 cmc. și se trec într-un balon de 100 cmc, aducându-l la semn.

Știind că inversiunea zaharozei este o hidroliză: $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2C_6H_{12}O_6$. Rezultă din ecuația de mai sus că 342 g. zaharoză dau naștere prin inversiune la $2 \times 180 = 360$ g. zaharoză invertită. Deci la un gram zaharoză corespunde 1,0527 g. zaharoză invertită. Această cantitate o avem în balonul de 100 cmc. după ce s-a efectuat inversiunea. În cei 10 cmc. pe care i-am luat și i-am diluat la 100 cmc. se va găsi deci $2,1054 \text{ g.} : 10 = 0,21054 \text{ g. zaharoză invertită}$.

Prin urmare în soluția diluată se află 0,21054 la 100 cmc. iar într-un cmc. din această soluție 0,0021054 g. (2.105,4 mg.) zaharoză invertită.

Pentru a calcula zaharoza se înmulțește cu 0,95 cantitatea de zaharoză invertită găsită. Acest factor rezultă din ecuația chimică de mai sus pe baza raționamentului invers și anume: dacă la 360 g. zaharoză invertită corespund 342 g. zaharoză, la 1 g. zaharoză invertită va corespunde $342 : 360 = 0,95$.

Aplicând metoda cu cuprisulfosalicilat de sodiu se titrează 1, 2, 3, 4, și 5 cmc. din soluția de 0,2% de zaharoză invertită, obținind datele experimentale medii cuprinse în tabela 1.

Se procedează în același mod ca mai sus pentru a obține soluții de zaharoză invertită 0,3%, 0,4% și 0,5%, rezultând datele experimentale medii centralizate în tabele 2, 3 și 4.

Tabela 1

Concentrația soluției de fructoză: 0,2%

Nr. cmc. de cuprisulfosalicilat de sodiu 2%	Zaharoză invertită mg/cmc.	Nr. cmc. de tiosulfat de sodiu n/10 (valoarea medie a 10 probe).
10	2	2,55
10	4	2,02
10	6	1,50
10	8	0,98
10	10	0,46

Tabela 2

Concentrația soluției de zaharoză invertită: 0,3%

Nr. cmc. de cuprisulfosalicilat de sodiu 2%	Zaharoză invertită mg/cmc	Nr. cmc. de tiosulfat de sodiu n/10 (valoarea medie a 10 probe)
10	3	2,29
10	6	1,50
10	9	0,71

Tabela 3

Concentrația soluției de zaharoză invertită: 0,4%

Nr. cmc. de cuprisulfosalicilat de sodiu 2%	Zaharoză invertită mg/cmc.	Nr. cmc. de tiosulfat de sodiu n/10 (valoarea medie a 10 probe):
10	4	1,99
10	8	0,98

Tabela 4

Concentrația soluției de zaharoză invertită: 0,5%

Nr. cmc. de cuprisulfosalicilat de sodiu 2%	Zaharoză invertită mg/cmc.	Nr. cmc. de tiosulfat de sodiu n/10 (valoarea medie a 10 probe):
10	5	1,60
10	10	0,46

Reprezentând grafic variația cantității de tiosulfat de sodiu n/10, întrebuițată la titrare, se constată că această variație este liniară, după cum se observă în graficul 1.

Pentru a verifica dacă invertirea zaharozei a fost totală se face un amestec 1:1 de glucoză și fructoză, cântărind 0,1 g. glucoză și 0,1 g. fructoză, se dizolvă în apă și se aduce la semn, obținând astfel o so-

luție 0,2% care se dozează tot cu ajutorul metodei cu cuprisulfosalicilat de sodiu.

Întrebuințind succesiv 1, 2, 3, 4 și 5 cmc din această soluție, se obțin datele experimentale medii centralizate în tabela 1 :

Se procedează în același mod pentru a obține soluții de glucoză + + fructoză (1:1), având concentrația 0,3%, 0,4%, și 0,5%, iar datele experimentale medii corespunzătoare sînt centralizate în tabelele 2,3,4.

Reprezentînd grafic cantitățile de tiosulfat de sodiu $n/10$ întrebuintată la titrarea probelor de analiză, se constată că această variație este tot liniară și se confundă cu curba zaharozei invertite din graficul I. Aceasta ne arată că inversiunea a fost totală.

Tabela 1

Concentrația soluției de glucoză 0,1 %
+ fructoză 1 % :

Nr. cmc. de cuprisulfosalicilat de sodiu 2%	Amestec de glucoză + fructoză 1 : mg/cmc.	Nr. cmc. de tiosulfat de sodiu $n/10$ (valoarea medie a 10 probe).
10	2	2,55
10	4	2,02
10	6	1,50
10	8	0,98
10	10	0,47

Tabela 2

Concentrația soluției de 0,5 %
glucoză + 0,15% fructoză : 0,3 %

Nr. cmc de cuprisulfosalicilat de sodiu 2%	Amestec de glucoză + fructoză 1 : mg/cmc.	Nr. cmc. de tiosulfat de sodiu $n/10$ (valoarea medie a 10 probe)
10	3	2,29
10	6	1,50
10	9	0,71

Tabela 3

Concentrația soluției de 0,2 %
glucoză + 0,2 % fructoză : 0,4 %

Nr. cmc. de cuprisulfosalicilat de sodiu 2%	Amestec de glucoză + fructoză 1 : 1 mg/cmc.	Nr. cmc. de tiosulfat de sodiu $n/10$ (valoarea medie a 10 probe).
10	4	2,02
10	8	0,98

Tabela 4

Concentrația soluției de 0,25 glucoză
+ 0,25 fructoză : 0,5 %

Nr. cmc. de cuprisulfosalicilat de sodiu 2%	Amestec de glucoză + fructoză 1 : mg/cmc	Nr. cmc de tiosulfat de sodiu $n/10$ (valoarea medie a 10 probe)
10	5	1,76
10	10	0,46

Concluzii

— Microdozarea indirectă a zaharozei invertite este posibilă cu ajutorul cuprisulfosalicilatului de sodiu.

— Determinînd cantitatea de zaharoză invertită cuprinsă în 1 cmc. din soluția întrebuintată, se poate afla conținutul în zaharoză invertită din 100 cmc. de soluție inițială și deci, zaharoza invertită corespunzătoare din soluția sau substanța din care trebuie să dozăm zaharoza ; la rîndul său, zaharoza se determină prin calcul, înmulțind cu 0,95 cantitatea de zaharoză invertită găsită prin analiză (la 1 g. zaharoză invertită corespunde

$$\frac{342}{360} = 0,95 \text{ g. zaharoză.}$$

— Metoda este foarte precisă întrucît erorile experimentale sînt practic neglijabile.

— Durata unei microdozări este de cca. 7 minute.

Catedra de chimie
Facultatea de științe naturale

КОСВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФРУКТОЗЫ И ЗАХАРОЗЫ ПОСЛЕ ИНВЕРСИИ С ПОМОЩЬЮ МЕДНОСУЛЬФОСАЛИЦИЛЬНОГО НАТРИЯ

В этой работе определялась через нашего метода в первой очереди, фруктоза в количестве 2—10 мгр. и потом в таком же количестве смесь фруктозы и глюкозы полученная при инверсии сахарозы.

Установленно возможность микроопределения инверсионной фруктозы и сахарозы с помощью 2% медносульфосалицильного натрия.

LE MICRODOSAGE INDIRECT DE LA FRUCTOSE ET DE LA SACCHAROSE APRÈS INVERSION À L'AIDE DU CUPRISULFOSALICYLATE DE SODIUM

Résumé

Dans l'ouvrage présenté nous avons dosé d'abord les quantités de fructose comprises entre 2—10 mg. et ensuite les quantités situées entre les mêmes limites, issues du mélange de fructose et de glucose, qui résultent de l'inversion de la saccharose. L'on constate, sur la base des dates expérimentales obtenues, que le microdosage de la fructose et de la saccharose invertie est possible à l'acide du cuprisulfosalicylate sodium 2%

CONTRIBUȚIUNE LA CUNOAȘTEREA FAUNEI COLEOPTEROLOGICE A MANGALIEI ȘI ÎMPREJURIMILOR EI

(Nota I).

ȘT. NEGRU

Materialul de Coleoptere prezentat în această lucrare, a fost colectat de noi în regiunea Comarova-Mangalia-Hagieni între anii 1948 și 1951. Cu ocazia întocmirii lucrării, mai prezentăm și materialul colectat între aceiași ani și 1954, din alte locuri din sud-estul Dobrogei, dar apropiate de regiunea cercetată. Dintre aceste locuri, amintim: Basarabi, Palas, Mamaia, Constanța, Agigea, Techirghiol, Eforie și Vasile Roaită.

În regiunea cercetată de noi, au mai colectat importante materiale coleopterologice următorii cercetători: Ed. Fieck (1), A. L. Montandon (2), A. Müller (3), Eug. Warell și M. Al. Ieniștea¹.

Din lucrările publicate reiese că numai 99 de specii, adică aproximativ 38% din speciile de Coleoptere găsite de noi, au mai fost citate pentru regiunea cercetată.

În această contribuțiune, sînt prezentate după Catalogul A. Winkler, 263 de specii de coleoptere din 33 de familii.

Am însemnat cu * formele vătămătoare de importanță forestieră.

Materialul care formează obiectul prezentei contribuțiuni, a fost verificat în cea mai mare parte și în special formele critice, de către dr. M. Al. Ieniștea, căruia și pe această cale îi exprimăm mulțumirile noastre.

I. Fam. Cicindelidae

1. *Cicindela chiloleuca chiloleuca* Fisch. — Pe malul sărăturii, la lacul Limanu-Mangalia, 28. VI. 1950. (1,4).
2. *C. contorta contorta* Fisch. — Pe plaje la Mangalia, 2. VII. 1948 și la fel la Comarova, 29. VI. 1950. Element caracteristic pentru plaja mării. (1,4).
3. *C. trisignata trisignata* Dej. — Pe plaje la Comarova, 29. VI. 1950. (4).
4. *C. lunulata nemoralis* Ol. — Pe plaje la Comarova, 29. IV. 1948. (4).

II. Fam. Carabidae

1. *Calosoma maderae auro-punctatum* Hbst. — Sub pietre în perdelele de protecție la Comarova, 15. V. 1948 și pe sol, la Palas, 30. VII. 1954 (1,2).

¹) La redactarea acestei contribuțiuni, s-a avut în vedere și lucrarea: dr. M. Al. Ieniștea, și Ing. St. Negru, — Specii de Coleoptere noi pentru fauna RPR, prezentată la Acad. RPR, 2. IV. 1956. și apărută în Comunicările Acad. R.P.R., tom. VI, nr.8, 1956.



2. *C. denticolle* Gebl. — Pe sol, la Comarova, 6. VII. 1948.
3. *Clivina fossor* L. — Sub pietre de calcar în pădurea Comarova 29. IV. 1948.
4. *Dyschirius numidicus ponticus* Lutshn.¹ — Pe malul lacului Techirghiol, pe sol, 27. VII. 1954. Element caracteristic pentru malul mării.
5. *Bembidion varium* Ol. — În pădurea Comarova pe sol, 15. V. 1948; — pe malul nisipos al bălții Comarova, 4. X. 1948; — pe plaje la Mangalia, sub pietre mari de calcar, 28. VI. 1950. (1,2).
6. *Chlaenius dejeani* Dej. — Pe malul bălții Comarova, 27. IV. 1948.
7. *C. festivus* Panz. — În pădurea Comarova, sub pietre, 15. V. 1948. (1).
8. *C. vestitus* Payk. — Sub pietre la Comarova, 22. III. 1948. (1,3).
9. *C. decipiens* Dft. — Sub pietre, în perdele, la Comarova, 15. V. 1948 și tot acolo pe sol, 7. VII. 1948. (1,3).
10. *Licinus cassideus* F. — La Comarova, sub pietre, 22. III. 1948. (3).
11. *Carterus calydonius* Rossi. — La Comarova, pe malul bălții, sub pietre, 21. VII. 1948. Rar. (3).
12. *Acinopus picipes* Ol. — În pădurea Hagieni (Hagilar), sub pietre, 3. VII. 1948 și în pădurea Comarova, pe sol și sub pietre, 7. VII. 1948. (3).
13. *Ophonus sabulicola* Panz. — Pe sol, în pădurea Comarova, 7. VII. 1948. (1,3).
14. *O. brevicollis* (Serv.) Schaub. — Pe plaje, sub pietre, la Comarova, 4. VII. 1948.
15. *O. azureus* F. var. *similis* Dej. — Pe plaje, sub pietre, la Comarova, 4. VII. 1948.
16. *O. azureus* F. var. *chlorophanus* Panz. — Sub pietre, în pădurea Hagieni, 7. VIII. 1949.
- *17. *O. griseus* Panz. — Pe sol, la Comarova, 5. VIII. 1948.
- *18. *O. rufipes* Deg. (*pubescens* Müll.). — Pe sol, la Comarova, 22. III. 1948; — pe malul bălții Comarova, 27. IV. 1948; — pe sol, la Comarova, 1. VII. 1948; — în pădurea Hagieni, sub pietre, 3. VII. 1948, 7. VIII. 1949 și 15. IV. 1950.
19. *O. calceatus* Dft. — La Comarova, pe sol, 22. III. 1948; — în pădurea Hagieni, sub pietre, 3. VII. 1948; — la Comarova, în pădure, pe sol, 7. VII. și 5. VIII. 1948; — în pădurea Hagieni, 7. VIII. 1949, sub pietre.
- *20. *Harpalus distinguendus* Dft. — La Comarova, pe sol, 22. III. și pe malul bălții 27. IV. 1948 (1).
21. *H. roubali pseudodimidiatus* Schaub. — În pădurea Hagieni, sub pietre, 16. IV. 1950.
22. *H. fuscipalpis* Strm. — Pe malul bălții Comarova, 27. IV. 1948.
23. *H. modestus* Dej. — În pădurea Hagieni, sub pietre, 3. VII. 1948.
24. *H. frölichii* Strm. — La Comarova, pe sol, 5. VIII. 1948. (1).
25. *H. zabroides* Dej. — Pe plaje, la Comarova, 4. VII. 1948.
26. *Stenolophus mixtus* Hbst. — În pădurea Comarova, pe sol, 15. V. 1948.
27. *Acupalpus luteatus* Dft. — Pe plaje, la Comarova, 4. VII. 1948.
28. *Dichirotrichus obsoletus* Dej. — Pe plaje, la Comarova, 4. X. 1948. (1).

¹⁾ Citat recent ca nou pentru fauna R.P.R., de către dr. M. A. I. Ieniștea, într-o lucrare prezentată la Academia R.P.R., 2. IV. 1956. și apărută în Bul. șt., Nr. 2/1957

29. *Diachromus germanus* L. — În pădurea Hagieni, pe sol, 28. VI. 1950. (3).
30. *Amara* (s. str.) *aenea* Deg. — La Comarova, pe sol, 22. III. 1948. (1,2).
31. *A. (Celia) ingenua* Dft. — Pe malul bălții Comarova, 27. IV. 1948.
32. *A. (Bradytus) apriaria* Payk. — La Comarova, pe sol, 5. VIII. 1948.
33. *Zabrus blapoides* Creutz. — La Comarova, pe malul bălții, pe sol, 27. IV. 1948. (2).
34. *Poecilus cupreus* L. — În pădurea Hagieni, sub pietre, 28. VI. 1950.
35. *Pterostichus (Lyperosomus) elongatus* Dft. — Sub pietre, în pădurea Comarova, 29. IV. 1948.
36. *P. (Melanius) minor* Gyll. — Pe sol, în pădurea Comarova, 15. V. 1948.
37. *Calathus* (s. str.) *fuscipes* Goeze. — Pe sol și sub pietre, în pădurea Comarova, 1. VII., 4. VII., 7. VII. 1948. (1).
38. *C. (s. str.) ambiguus* Payk. — În pădurea Comarova, pe sol, 7. VII. 1948 și în pădurea Hagieni, sub pietre, 7. VIII. 1949. (1).
39. *C. (s. str.) melanocephalus* L. — În pădurea Comarova, sub pietre 29. IV. și pe sol, 5. X. 1948. (1).
40. *Platynus dorsalis* Pontopp. — În pădurea Hagieni, sub pietre, 7. VIII. 1949. (3).
41. *Lebia scapularis* Geoffr. var. *quadrinaculata* Dej. — În pepiniera Centrală-Comarova, pe sol, 28. VI. 1950 și în pădurea Hagieni, sub pietre, 7. VIII. 1950. (1).
42. *Dromius longiceps* Dej. — Sub pietre, pe plaja Comarova, 4. VII. 1948.
43. *Microlestes plagiatus* Dft. — La Comarova, pe sol, 5. X. 1948.
44. *Brachynus* (s. str.) *crepitans* L. — La Comarova, sub pietre, 27. IV. 1948. (1,2).
45. *B. (Brachynidius) explodens* Dft. — La Comarova, sub pietre, 4. VII. 1948 și în pădurea Hagieni, la fel, 3. VII. 1948 și, 7. VIII. 1949. (1,2).

III. Fam. Dytiscidae

1. *Bidessus nasutus* Sharp. — În balta Comarova, 4. VII. 1948.
2. *B. geminus* F. — În balta Comarova, 4. X. 1948.

IV. Fam. Gyrinidae

1. *Gyrinus distinctus* Aubé. — În balta Comarova, 29. IV. 1948 și în apa unui izvor, la Peceneaga, 28. VI. 1950.

V. Fam. Hydrophilidae

1. *Sphaeridium bipustulatum* F. var. *quadrinaculatum* Mrsh. — În pădurea Comarova, în baligă, 29. IV. și pe sol, 1. VII. și 6. X. 1948; — în pădurea Hagieni, în baligă, 16. IV. 1950.
2. *Sph. substriatum* Fald. — În pădurea Comarova, în baligă, 27 și 29. IV. 1948. —
3. *Laccobius alutaceus* Thoms. — În balta Comarova, 29. IV. 1948.
4. *Berosus spinosus* Stev. — Între plaje și balta Comarova, 4. VII. 1948 și pe sol, la Constanța, 24. VII. 1954.

VI. Fam. Silphidae

1. *Silpha obscura* L. — În pădurea Comarova, pe sol, 7. VII. 1948.
2. *Ablattaria laevigata* F. — În pădurea Comarova, pe sol, 29. IV. și în perdele, la fel, 15. V. 1948.

VII. Fam. Staphylinidae

1. *Oxytelus* (s. str.) *rugosus* F. — Pe plaje la Comarova, 4. VII. 1948.
2. *O.* (*Caccoporus*) *piceus* L. — La Mangalia, în baligă, 27 IV. 1948. (3).
3. *O.* (*Epomotylus*) *sculptus* Grav. — La Comarova, pe sol, 5. VIII. 1948.
4. *O.* (*Anotylus*) *sculpturatus* Grav. — La Comarova, în pădure, în baligă 16. V. și pe sol, 3. X. 1948.
5. *Paederus* (s. str.) *riparius* L. — În pădurea Comarova, pe sol, 15. V. 1948.
6. *P.* (s. str.) *fuscipes* Curt. — În pădurea Hagieni, pe sol, 15. IV. 1950. (2).
7. *Philonthus* (*Gefyrobius*) *longicornis* Steph. — La Mangalia, pe sol și în baligă, 27. IV. 1948.
8. *Ph.* (*Gefyrobius*) *varians* Payk. var. *unicolor* Steph. — În pădurea Hagieni, în baligă, 16. IV. 1950.
9. *Ph.* (*Gefyrobius*) *punctus* Grav. — La Comarova, pe sol, 5. VIII. 1948.
10. *Staphylinus* (s. str.) *caesareus* Cederh. — În pădurea Comarova, sub pietre de calcar, 29. IV. 1948.
11. *Ontholestes murinus* L. — În pădurea Comarova, în baligă, 29. IV. 1948 și în pădurea Hagieni, la fel, 16. IV. 1950.
12. *Creophilus maxillosus* L. — Pe plaje la Comarova, 30. VII. 1948. (1,2).
13. *Tachinus* (s. str.) *scapularis* Steph. — În pădurea Comarova, în baligă, 16. V. 1948.

VIII. Fam. Pselaphidae

1. *Reichenbachia antennata* Aubé. — Pe malul lacului Techirghiol, 27. VII. 1954.

IX. Fam. Histeridae

1. *Saprinus* (s. str.) *semipunctatus* F. — La Eforie, pe oase, 27. VII. 1954.
2. *S.* (s. str.) *chalcites* Ill. — La Comarova, pe un zid de piatră, la soare, 27. VI. 1950. (3).
3. *S.* (s. str.) *semistriatus* Scrib. — Pe plaja de la Comarova, la un cadavru de delfin, 4. X. 1948; — Eforie, la măruntaie de cal, 27. VII. 1954.
4. *S.* (s. str.) *politus* Brahm. — Pe plaja de la Comarova, la un cadavru de delfin, 4. X. 1948.
5. *S.* (*Hypocacculus*) *conjungens* Payk. — În pădurea Hagieni, pe sol, 15. IV. 1950.
6. *S.* (*Hypocaccus*) *rugifrons* Payk. — La Mangalia, pe dig, 2. VII. 1948 și la Constanța, pe plaje, 20. VII. 1954. (2,3).
7. *Hister* (s. str.) *quadrimaculatus* L. var. *gagates* Ill. — În pădurea Comarova, pe sol, 29. IV. 1948. (1).

8. *H. (s. str.) quadrinotatus* Scrib. — Pe drumul Mangalia-Hagieni în baligă și în pădurea Hagieni, pe sol, 15. IV. 1950.
9. *H. (s. str.) uncinatus* Ill. — La Comarova, în pădure, pe sol, în baligă 27. și 29. IV. 1948; — pe drumul Mangalia-Hagieni, în baligă 15. IV. 1950 și în pădurea Hagieni pe sol, 15. și 16. IV. 1950. (1,3).
10. *H. (s. str.) sepulchralis* Er. — Pe drumul Mangalia-Hagieni, în baligă, 15. IV. și în pădurea Hagieni sub pietre, 16. IV. 1950.
11. *H. (Eudiploter) planulus* Mén. — Pe drumul Limanu-Hagieni, 3. VII. 1948 și împreună cu var. *coquereli* Mars., pe plaja Comarova, 4. VII. 1948. (1).
12. *H. (Paralister) stercorarius* Hoffm. — În pădurea Hagieni, pe sol, 15. IV. 1950.
13. *H. (Paralister) ventralis* Mars. — Comarova, în baligă, 27. IV. 1948.
14. *H. (Atholus) 12-striatus* Schrnk. var. *14-striatus* Payk. — Pe drumul Mangalia-Hagieni, în baligă, 15. IV. 1950.
15. *H. (Atholus) corvinus* Germ. — Pe drumul Mangalia-Hagieni, în baligă și în pădurea Hagieni, pe sol, 15. IV. 1950. (1).

X. Fam. Lampyridae

1. *Lampyris noctiluca* L. — La Comarova, seara în zbor, 3. VII. și 5. VIII. 1948; — în pădurea Hagieni, pe sol, 28. VI. 1950.

XI. Fam. Cantharidae

1. *Rhagonycha fulva* Scop. — Pe plante în pădurea Comarova, 1. VII. și în pădurea Hagieni, pe scumpie, 3. VII. 1948; — în pepiniera Iezer-Comarova, pe puieți, 29. VI. 1950. (1).

XII. Fam. Malachiidae

1. *Malachius bipustulatus* L. var. *immaculatus* Rey. — La Comarova pe plante, 7. VII. 1948 și în pepiniera Centrală-Comarova, pe puieți, 27. VI. 1950.

XIII. Fam. Corynetidae

1. *Necrobia ruficollis* F. — Pe plaja Comarova, 4. X. 1948.
2. *N. violacea* L. — Pe aceeași plaje, la un cadavru de delfin, 4. X. 1948.

XIV. Fam. Elateridae

1. *Heteroderes crucifer* Rossi. — Pe plaja Comarova, sub pietre, 4. VII. 1948.
2. *Drasterius bimaculatus* Rossi. — La Comarova, sub pietre și pe plaje, împreună cu var. *fenestratus* Küst., 4. VII. 1948. (1).
3. *Cardiophorus (Platynychus) cinereus* Hbst. — La Comarova, pe sol, 27. IV. 1948 și în pepiniera Litoral-Comarova, tot la sol, 29. VI. 1950. (1).

- *4. *Melanotus rufipes* Hbst. var. *subrufus* Schw. — La Comarova, seara la lumină, 5. VIII. 1948 și tot la Comarova, pe frunze, 28. VI. 1950.
- *5. *M. crassicollis* Er. — La Comarova, pe frunze de vișin turcesc și cireș, precum și pe sol în pepinieră, seara, 26. — 28. VI. 1950.
- *6. *M. punctolineatus* Pelerin. — În pădurea Comarova, pe sol și în perdele, pe frunze, 15. V. 1948.
- *7. *Agriotes* (s. str.) *ustulatus* Schall. var. *flavicornis* Panz. — În pădurea Comarova, sub pietre, 7. VII. și pe sol, 5. VIII. 1948.
- 8. *A.* (s. str.) *sputator* L. — În pădurea Comarova, pe sol, 29. IV. 1948.(3).

XV. Fam. Buprestidae

- 1. *Acmaeodera flavofasciata* Pill. — În pădurea Hagieni pe *Falcaria* sp., 7. VIII. 1949.
- *2. *Capnodis tenebrionis* L. — La Basarabi, pe sol, 23. VII. 1951.
- 3. *Anthaxia millefolii* F. — În pădurea Hagieni pe *Falcaria* sp., 7. VIII. 1949.
- *4. *A. aurulenta* F. — La Basarabi, sub scoarța ulmilor, 23. VII. 1951.
- *5. *A. manca* L. — Ca și precedenta.
- 6. *A. fulgurans* Schrnk. — La Basarabi, pe flori, 23. VII. 1951.

XVI. Fam. Heteroceridae

- 1. *Heterocerus fenestratus* Thumb. — Pe plaje la Mangalia, sub pietre, 28. VI. 1950.

XVII. Fam. Dermestidae

- 1. *Dermestes frischii* Kug. — La Mangalia, pe plaje, la crabii morți, 3. VIII. 1948; — la Comarova, pe plaje, la un cadavru de delfin, 29. VI. 1950; — la Eforie, la oase, 27. VII. 1954. (2); — ca var. *uniformis* Rey., găsit pe plaja Comarova la cadavru de delfin, 4. X. 1948.
- 2. *D. lanarius* Ill. — În pădurea Comarova, pe sol, 29. IV. 1948.
- 3. *D. undulatus* Brahm. — La Comarova, pe plaje, la un cadavru de delfin, 4. X. 1948; — la Basarabi, pe sol, 23. VII. 1951. (2).
- 4. *D. bicolor* F. — La Hagieni, în casă, 16. IV. 1950.

XVIII. Fam. Nitidulidae

- 1. *Nitidula carnaria* Schall. — La Comarova, în casă, 22. III. și pe plaja Mangalia, la cadavrul unui delfin, 4. X. 1948.

XIX. Fam. Cucujidae

- 1. *Oryzaephilus surinamensis* L. var. *mercator* Fauv. — La Comarova, în casă, 22. III. și 27. IV. 1948.

XX. Fam. Coccinellidae

- 1. *Coccidula scutellata* Hbst. var. *subrufa* Wse. — Pe plaja Comarova, 4. VII. 1948. (2).

2. *Scymnus* (s. str.) *rubromaculatus* Goeze. — La Comarova, [pe sol, 4. VIII. 1949.
3. *Adonia variegata* Goeze. var. *neglecta* Wse. — La Comarova, pe plaje, 4. VII. 1948.
4. *Thea 22-punctata* L. — La Comarova, seara la lumină, 4. VII. 1948.
5. *Calvia* (*Anisocalvia*) *14-punctata* L. — La Comarova, sub pietre, 5. VIII. 1948. (2).

XXI. Fam. Anobiidae

- *1. *Anobium striatum* Ol. — La Constanța, în lemn de arțar american 22. VII. 1951.
- *2. *Priobium* (*Trypopytus*) *carpini* Hbst. — La Comarova, pe un zid la soare, 28. VI. 1950.

XXII. Fam. Oedemeridae

1. *Oedemera* (*Oedemerastra*) *podagrariae* L. — În pădurea Hagieni, pe flori de *Conium maculatum* L. (cucută), 28. VI. 1950.
2. *O.* (*Oedemerina*) *lurida* Mrsh. — În pădurea Hagieni, pe *Falcaria* sp. 7. VIII. 1949.

XXIII. Fam. Anthicidae

1. *Steropes caspius* Stev. — Mamaia, pe lemne, la soare, 29. VII. 1954. (1).
2. *Formicomus pedestris* Rossi. — Comarova, sub pietre de calcar, 27 VI. 1950. (1).
3. *Anthicus humilis* Germ. — Pe malul lacului Techirghiol, 27. VII. 1954. (1,3).
4. *A. quisquilius* Thoms. — La Mangalia, pe dig, 2. VII. 1948.
5. *A. hispidus* Rossi. — La Mangalia, pe plaje, la crabii morți, 3. VIII. 1949. (1,2).
6. *A. antherinus* L. — La Mangalia, pe dig, 2. VII. 1948. (1,2).

XXIV. Fam. Meloidae

1. *Oenas crassicornis* Ill. — În pădurea Comarova, pe flori, 7. VII. 1948.
2. *Mylabris variabilis* Pall. — În pădurea Hagieni, pe flori, 28. VI. 1950; la Basarabi, pe flori, 23. VII. 1951 și 30. VII. 1954. (1).
3. *M. polymorpha* Pall. — La Basarabi, pe flori, 23. VII. 1951. (1).

XXV. Fam. Mordellidae

- *1. *Mordella fasciata* F. — Pe flori de umbelifere, la Basarabi, 23. VII. 1951.
2. *Mordellistena pumila* Gyll. — Pe flori în pădurea Hagieni, 7. VIII. 1949.

XXVI. Fam. Alleculidae

1. *Hymenalia rufipes* F. — La Comarova, pe sol, 4. VIII. 1949.
2. *Podonta daghestanica* Reitt. — În pădurea Hagieni, pe *Achilea* sp., 3. VII. 1948; — în pădurea Comarova, pe flori de cucută, 7. VII. 1948 și 27. VI. 1950; — la Basarabi pe flori, 23. VII. 1951.

XXVII. Fam. Tenebrionidae

1. *Pimelia (Eurypimelia) subglobosa* Pall. — În pădurea Hagieni, sub pietre de calcar, 16. IV. 1950. (1).
2. *Blaps lethifera* Mrsh. — La Palas, la sol, 30. VII. 1954.
3. *B. mortisaga* L. — La Comarova, pe sol, 3. VII. 1948 (1)
4. *B. mucronata* Latr. — În pădurea Comarova, pe sol, 27. IV. 1948.
5. *B. halophila* Fisch. — În pădurea Comarova, pe sol, 27. IV. și sub pietre, 15. V. 1948.
6. *Pedinus femoralis* L. — În pădurea Comarova, pe sol, 27. IV., sub pietre de calcar, 29. IV, pe sol, 7. VII. și pe malul bălții sub pietre, 4. VIII. 1948; — în pădurea Hagieni, sub pietre, 7. VIII. 1949 și pe sol, 15. IV. 1950. (1,3).
- *7. *Gonocephalum pusillum* F. — La Comarova, pe sol, 27. IV. și sub pietre de calcar, 29. IV. 1948; — La Mangalia, pe digul mare, 2. VII. 1948; — La Comarova, pe plaje, sub pietre 4. VII și 7. VII și la sol, 5. X. 1948. (1).
- *8. *Opatrum sabulosum* L. — În pădurea Comarova, pe sol și sub pietre 27. și 29. IV. 1948; — la Mangalia pe digul mare, 2. VII. 1948; — în pădurea Hagieni, pe sol și sub pietre, 15. și 16. IV. 1950. (1).
9. *Phaleria cadaverina* F. var. *leegei* Schneid. — Pe plaja Comarova, 4. VII. 1948.
10. *Crypticus quisquilius* L. — În pădurea Comarova, sub pietre, 7. VII. 1948.
11. *Tribolium (Stene) confusum* Duv. — La Comarova, în casă, 22. III. 1948.
12. *Tenebrio molitor* L. — În pădurea Hagieni, sub pietre, 7. VIII. 1949. —
13. *Laena pilosissima* Reitt. — Comarova, sub pietre și bulgări de pământ, 27. IV. 1948. Rar. (3).
14. *Probatiscus obesus* Friv. — Pe malul bălții Comarova, 27. IV. 1948 și în pădurea Hagieni, sub pietre, 28. VI. 1950.
15. *Cylindronotus laevioctostriatus* Goeze. — În pădurea Comarova, pe flori, 23. IV. 1948.

XXVIII. Fam. Scarabaeidae

1. *Scarabaeus affinis* Brull — La Basarabi, în pepinieră, pe sol, 30. VII. 1954.
2. *Gymnopleurus mopsus* Pall. — În pădurea Hagieni, pe sol, 28. VI. 1950 și pe malul lacului Techirghiol, în baligă, 27. VII. 1954. (1).
3. *Sisypthus schäfferi* L. — La Comarova, pe sol și în baligă. 29. IV. și 3. X. 1948; — în pădurea Hagieni, în baligă, 15. IV. 1950. (1).

4. *Copris lunaris* L. — În pădurea Comarova, pe sol și în baligă, 27. IV. și 16. V. 1948, împreună cu var. *corniculatus* Muls.; — pe drumul Mangalia-Hagieni și în pădurea Hagieni, pe sol și în baligă, 15. și 16. IV. 1950, împreună cu var. *corniculatus* Muls. (1).
5. *Oniticellus pallipes* F. — La Comarova, în baligă, 16. V. și 1. VII., precum și în pădurea Hagieni, sub pietre, 3. VII. 1948. Rar. —
6. *Caccobius schreberi* L. — La Comarova, în baligă, 29. IV. 1948. (1).
7. *Onthophagus amyntas* Ol. — În pădurea Hagieni, în baligă, 15. IV. 1950. (1).
8. *O. taurus* Schr. — Pe malul lacului Techirghiol, în baligă, 27. VII. 1954.
9. *O. ovatus* L. — La Comarova, în baligă, 28. și 29. IV., 16. V. și 1. VII. 1948; — în pădurea Hagieni, la fel, 15. și 16. IV. 1950. (1). —
10. *O. furcatus* F. — În pădurea Hagieni, în baligă, 15. IV. 1950. (1).
11. *O. vitulus* F. — În pădurea Comarova, 27. IV. 1948 și în pădurea Hagieni, în baligă, 15. IV. 1950.
12. *O. fracticornis* Preysl. — În pădurea Hagieni, în baligă, 15. IV. 1950.
13. *O. vacca* L. — La Comarova, în baligă, în pădure, 27. IV. 1948, împreună cu var. *medius* Panz. și singur, 29. IV. 1948; — în pădurea Hagieni, în baligă, 16. IV. 1950.
14. *O. lucidus* Ill. — În pădurea Comarova, în baligă, 27. și 29. IV. și apoi 16. V. 1948; — în pădurea Hagieni, la fel, 15. și 16. IV. 1950. (3).
15. *Geotrupes spiniger* Mrsh. — La Comarova, pe sol, 6. X. 1948.
16. *Aphodius (Colobopterus) erraticus* L. var. *lineatus* Torre. — În pădurea Comarova, în baligă, la 27. IV. și 16. V. 1948; — în pădurea Hagieni, la fel, 15. IV. 1950.
17. *A. (Colobopterus) subterraneus* L. — În pădurea Comarova, în baligă, 27. IV. 1948 și în pădurea Hagieni, la fel, 15. IV. 1950., împreună cu var. *fuscipennis* Muls.; în pădurea Comarova, la fel, numai var. *fuscipennis* Muls., 16. V. 1948. (3).
18. *A. (Plagiogonus) arenarius* Ol. — În pădurea Hagieni, în baligă, 15. IV. 1950. Rar.
19. *A. (Acrossus) luridus* F., împreună cu var. *nigripes* F. — La Comarova, 27. și 29. IV. 1948 și în pădurea Hagieni, 15. IV. 1950, în baligă. (1).
20. *A. (Biralus) satellitius* Hbst. — La Comarova, 27. și 29. IV. 1948, în baligă. (3).
21. *A. (Emadus) quadriguttatus* Hbst. — În pădurea Comarova, în baligă, 27. IV. 1948.
22. *A. (Volinus) melanostictus* Schm. — În pădurea Comarova, în baligă, 27. IV. 1948 și pe plaje, 4. X. 1948; — la Mangalia, pe plaje, 4. VII. 1948.
23. *A. (Volinus) distinctus* Müll. — În pădurea Comarova, în baligă 27. IV. 1948. (1).
24. *A. (Melinopterus) prodromus* Brahm. — În pădurea Comarova, 29. IV. 1948 și în pădurea Hagieni, în baligă, 15. IV. 1950.
25. *A. (Melinopterus) sphacelatus* Panz. — În pădurea Comarova, în baligă, 27. IV. 1948.

26. *A. (Trichonotulus) scrofa* F. — În pădurea Comarova, în baligă, 16. V. 1948. (3).
27. *A. (s. str.) fimetarius* L. — La Comarova, în baligă, 27. IV. 1948. (3).
28. *A. (s. str.) scybalarius* F. — În pădurea Comarova, în baligă, 16. V. 1948.
29. *A. (Bodilus) lugens* Creutz. — În pădurea Comarova, în baligă, 5. VIII. 1948, și la Comarova, seara la lampă, 27. VI. 1950. (3).
30. *A. (Bodilus) immundus* Creutz. — În pădurea Comarova, în baligă, 16. V. și 5. VIII. 1948.
31. *A. (Nialus) lividus* Ol. — În pădurea Comarova, în baligă, 29. IV. și 16. V. 1948.
32. *A. (Calamosternus) granarius* L. — În pădurea Comarova, în baligă, 16. V. 1948. (3). Var. *brunnescens* Reitt., împreună cu var. *ragusanus* Reitt. și var. *suturalis* Fald., în baligă, în pădurea Hagieni, 15. VI. 1950. Var. *ragusanus* Reitt. la Comarova, pe sol sau în baligă, 23. III., 27. și 29. IV. 1948.
33. *Heptaulacus sus* Hbst. — La Comarova, în baligă, 5. VIII. 1948. (1,3).
34. *Psammobius basalis* Muls. — La Mangalia, pe plaje, 4. VII. 1948. Rar. (1).
35. *Pleurophorus caesus* Panz. — La Comarova, pe sol, 27. IV. și pe plaje, 4. VII. 1948; — la Mangalia, pe plaje, sub pietre mari, 28. VI. 1950.
36. *Hybosorus illigeri* Rche. — Iezer-Comarova, pe sol, 1. VII. 1948. Foarte rar.
37. *Amphicoma vulpes* F. — La Comarova, 14. V. 1948 și în pădurea Hagieni, pe flori, 16. IV. 1950. Foarte rar. (1).
- *38. *Rhizotrogus aequinoctialis* Hbst. — La Comarova, în sol, 27. IV. 1948; — în pădurea Hagieni, seara, în zbor, 15. IV. și la rădăcina unor tufe de stînjenei, 16. IV. 1950.
39. *Anisoplia austriaca* Hbst. — La Comarova, pe plaje, 4. VII. 1948 și pe sol, în pepiniera Litoral, 29. VI. 1950; — în pădurea Hagieni, pe scaeți, 28. VI. 1950 (1,2).
40. *Pentodon bidens* Pall. — Mamaia, pe plaje, 29. VII. și Basarabi, pe sol, 30. VII. 1954. Rar.
41. *Oryctes nasicornis* L. — La Constanța, pe sol, 30. VII. 1954.
- *42. *Valgus hemipterus* L. — În pădurea Comarova, pe sol, 23. IV. 1948.
- *43. *Tropinota hirta* Poda. — În pădurea Comarova, 23. IV. 1948 și în pădurea Hagieni, pe flori de păpădie și alte plante, 16. IV. 1950. (1).
- *44. *Oxythyrea funesta* Poda. — La Comarova, pe scaeți și în pepiniera Iezer, 27. și 29. VI; — în pădurea Hagieni, pe scaeți, 28. VI. 1950; — la Agigea, pe flori de *Anetum graveolens* L. (mărar), 28. VII. 1954. (1).
45. *Potosia hungarica* Hbst. — În pădurea Hagieni, pe scaeți, 28. VI. 1950 și la Palas, pe flori, 30. VII. 1954. (1).
46. *P. vidua* Gory. — În pădurea Hagieni, pe scaeți, 28. VI. 1950. Rar (1).

XXIX. Fam. Cerambycidae

1. *Acmaeops collaris* L. — La Comarova, 1. VII. 1948.
- *2. *Hylotrupes bajulus* L. — La Comarova, în cherestea de molid, 28. VII. 1948 și 7. VIII. 1949. Var. *lividus* Muls. la fel, 29. VII. și 5. VIII. 1948.

- * 3. *Chlorophorus varius* F. — În pădurea Hagieni, pe flori, 3. VII. 1948 și 3. VIII. 1949; — în pădurea Comarova, în lemn de salcîm, 5. VIII. 1948 și pe flori de cucută, 27. VI. 1950; — la Basarabi, pe flori, 23. VII. 1951.
- * 4. *Clytanthus sartor* Müll. — În pădurea Hagieni, pe *Falcaria* sp., 7. VIII. 1949.
- 5. *Dorcadion tauricum* Waltl. (*nigritarse* Kr.). — În pădurea Comarova, pe sol, 29. IV. 1948 (1,3).
- 6. *Neodorcadion bilineatum* Germ. — În pădurea Comarova, pe sol, 29. IV. 1948. (1,3).
- 7. *Phytoecia* (*Opsilia*) *coerulescens* Scop. var. *obscura* Bris. — În pădurea Hagieni, pe *Falcaria* sp., 7. VII. 1949. —

XXX. Fam. Chysomelidae

- 1. *Donacia dentata* Hoppe. — La Constanța, pe plaje, 21. VII. 1954.
- 2. *Orsodacne lineola* Panz. — Pe flori de *Crataegus* sp. (păducel), în pădurea Hagieni, 15. IV. 1950.
- 3. *Lema melanopa* L. — La Comarova, pe iarbă, 22. III. și pe plaje, 4 VII. 1948. (2).
- 4. *Lilioceris merdigera* L. — La Comarova, pe sol, 5. VIII. 1948.
- 5. *Labidostomis lucida* Germ. — În pădurea Comarova, pe plante, 15. V. 1948. (1).
- * 6. *L. pallidipennis* Gebl. — În pepiniera Basarabi, pe frunze de puieti de plop negri hibrizi, 6. VIII. 1948.
- * 7. *L. cyanicornis* Germ. — În pepiniera Basarabi, pe frunze de puieti de plop negri hibrizi, 6. VIII. 1948 și în pepiniera Iezer-Comarova, la fel, 29. VI. 1950.
- * 8. *Clytra laeviuscula* F. — În pădurea Hagieni, pe *Urtica* sp. (urzică), 3. VII. 1948.
- 9. *Cyaniris* (*Calyptorrhina*) *limbata* Stev. — La Comarova, pe frunze de Rozacee, în perdele, 15. V. 1948.
- 10. *C. (s. str.) cyanea* F. — În pădurea Comarova, pe frunze de Rozacee, în perdele, 15. V. 1948.
- 11. *Cryptocephalus 5-punctatus* Scop. — În pădurea Hagieni, pe plante, 7. VIII. 1949.
- 12. *C. sericeus* L. împreună cu var. *purpurascens* Wse. — În pădurea Hagieni, pe scai, 28. VI. 1950. (1).
- 13. *Chrysomela lurida* L. — În pădurea Hagieni, pe plante, 7. VIII. 1949. (3).
- 14. *Chr. sanguinolenta* L. — În pădurea Comarova, pe sol, 6. X. 1948.
- 15. *Chr. fastuosa* Scop. — În pădurea Hagieni, pe plante, 7. VIII. 1949.
- 16. *Colaphellus sophiae* Schall. — La Comarova, pe frunze de Rozacee, 15. V. 1948 și în pădurea Hagieni, pe plante, 15. IV. 1950.
- 17. *Gastroidea polygoni* L. — Pe plajele la Comarova, 4. VII. 1948 și pe sol, în pădurea Hagieni, 15. IV. 1950. Var. *ruficollis* F. în pădurea Comarova, sub pietre, 29. IV. 1948. (1).
- * 18. *Plagioderma versicolor* Laich. — În pepiniera Basarabi, pe frunze de puieti de plop negri hibrizi, 6. VIII. 1948.
- * 19. *Melasoma (s. str.) populi* L. — În pădurea Comarova, pe sol, 29. IV. și pe frunze de plop, 15. V. și 5. VIII. 1948; — în pepiniera Iezeru-Comarova, pe puieti de plop negri hibrizi, 29. VI. 1950.

20. *Timarcha pratensis* Dft. — În pădurea Hagieni, sub pietre, 16. IV. și 28. VI. 1950.
21. *Entomoscelis adonidis* Pall. — La Comarova, pe plante, 22. III. și 15. V. 1948; — în pădurea Hagieni, pe plante, 15. IV. 1950. (1).
22. *E. sacra* L. — În pădurea Comarova, pe frunze de Rozacee, 15. V. 1948. Rar. (1).
23. *Galerucella (Hydrogaleruca) nymphaeae* L. — La Comarova, pe plaje, 4. VII. 1948.
- *24. *G. (s. str.) luteola* Müll. — Pe frunze de puieti de ulm, în pepiniera Comarova, 26. VI. 1950.
25. *Galeruca (s. str.) tanacetii* L. — În pădurea Comarova, pe sol, 6. X. 1948.
26. *G. (Eumarhopa) rufa* Germ. — La Comarova, pe sol, 5. VIII. 1948 și 27. VI. 1950; — în pădurea Hagieni, în zbor, 15. IV. 1950.
27. *Phyllotreta nemorum* L. — Pe plaja Comarova, pe ierburi, 4. VII. 1948.
28. *Longitarsus tabidus* F. — La Comarova, pe *Verbascum* sp. (luminărică), 5. X. 1948.
29. *Podagrica malvae* Ill. — La Comarova, pe sol, 6. VIII. 1949. 

XXXI. Fam. Lariidae

1. *Bruchus rufimanus* Boh. — Pe drumul Mangalia-Hagieni, 7. VIII. 1949.
2. *Spermophagus sericeus* Geoffr. — La Mangalia, pe sol, 1. VII. 1948; — la Comarova, pe sol, 29. VI. 1950; — la Eforie pe un zid la soare, 27. VII. 1954. (1).

XXXII. Fam. Curculionidae

1. *Coenorrhinus (s. str.) aeneovirens* Mrsh. — În pădurea Hagieni, pe păducel, 15. IV. 1950.
2. *C. (s. str.) aequatus* L. var. *paykulli* Schilsky. — În pădurea Comarova, 15. V. 1948.
3. *Rhynchites (s. str.) auratus* Scop. — Pe plaja Comarova, 4. VII. 1948.
4. *Rh. bacchus* L. — În pădurea Comarova, sub scoartă desprinsă de salcâm, 27. IV. 1928.
5. *Otiorrhynchus (Zustalestus) rugosostriatus* Goeze. — La Comarova, sub pietre, 3. VIII. 1949.
6. *O. (Arammichnus) brunneus* Stev. — În pădurea Hagieni, pe sol, 7. VIII. 1949. (2,3).
7. *Eusomus ovulum* Germ. — La Mangalia și în pădurea Hagieni, pe iarbă și pe sol, 3. VII. 1948. (1)
8. *Sitona puncticollis* Steph. — La Comarova, pe plaje, 4. VII. 1948.
9. *S. crinitus* Hbst. — În Mangalia și pe plaja Comarova, 4. VII. 1948. (3).
10. *Psalidium (s. str.) maxillosum* F. — Pe straturi cu semănătură de ulm, în pepiniera Comarova, 27. V. 1950 (3).
11. *Tanymecus dilaticollis* Gyll. — În pepiniera Comarova, la semănături, 27. V- și 29. VI. 1950.
12. *Larinus latus* Hbst. — La Comarova, pe scaeti, 27. și 29. VI. 1950 (1).
13. *Lixus iridis* Ol. — În tije de cucută, pe malul bălții Comarova, 22. VII. 1951.
14. *Coniioleonus nigrosuturalis* Goeze. — La Basarabi, pe flori, 23. VII. 1951. (3).

15. *Cleonus piger* Scop. — În pădurea Hagieni, la rădăcina unor tufe de stînjenei, 16. IV. 1950.
- *16. *Bradybatus creutzeri* Germ. — În pădurea Hagieni, în samare de jugastru, 14. IX. 1948.
17. *Sphenophorus piceus* Pall. — Pe malul bălții Comarova, 29. IV. 1948; — la Constanța, pe sol, 24. VII. 1954. (1).
18. *Sph. abbreviatus* F. — La Comarova, pe plaje, 23. VII. 1951. (2).
19. *Calandra granaria* L. — La Comarova, în locuință, 27. IV. 1948. (1).
20. *Baris coerulescens* Scop. — În pădurea Hagieni, pe sol, 16. IV. 1950. (3).
21. *Gymnetron tetrum* L. var. *plagiellum* Gyll. — La Comarova, pe cucută, 27. VI. 1950.

XXXIII- Fam. Ipidae

- * 1. *Scolytus (Ruguloscolytus) rugulosus* Ratz. — La Techirghiol, 25. VII. și la Eforie, sub scoarță la zarzăr, 27. VII. 1954.
- * 2. *Sc. (s. str.) multistriatus* Mrsh. — Împreună cu var. *ulmi* Redt. sub scoarță la ulm de Turkestan, la Basarabi, 23. VI. 1950; — singur, sub scoarță la ulm de Turkestan, la Vasile Roaită, 23. VII. 1954; — var. *ulmi* Redt., la Comarova, în perdele, sub scoarță la ulm de Turkestan, 23. VI. 1950; — la Vasile Roaită, la fel, 23. VII. 1954.
- * 3. *Sc. (s. str.) kirschi* Skal. — La Basarabi, sub scoarță la ulm de Turkestan, 25. VIII. 1949; — la Comarova la fel, în perdele, asociat cu *Sc. pygmaeus* F., 22. VII. 1951 și singur, 22. VIII. 1951; — la Vasile Roaită, sub scoarță tot la ulm de Turkestan, împreună cu *Sc. multistriatus* Mrsh. var. *ulmi* Redt. și *Sc. pygmaeus* F., 23. VII. 1954.
- * 4. *Sc. (s. str.) pygmaeus* F. — Pe lângă locurile în care a fost găsit împreună cu alte specii, pomenite mai sus, amintim și Comarova, sub scoarța ulmilor de Turkestan, în perdele, găsit împreună cu *Sc. multistriatus* Mrsh. var. *ulmi* Redt., 23. VI. 1950. —
- * 5. *Sc. (s. str.) mali* Bechst. — La Techirghiol, sub scoarță la zarzăr, 25. VII. 1954.
- * 6. *Hylesinus fraxini* Panz. — În pădurea Comarova, sub scoarță la frasin, 23. VI. 1950.
- * 7. *H. oleiperda* F. — În pădurea Comarova, sub scoarță la frasin, 23. VI. 1950 și la Eforie, la fel, 27. VII. 1954. (5).
8. *Xylocleptes bispinus* Dft. — În pădurea Hagieni, în zbor, 15. IV. 1950.
- * 9. *Xyleborus saxeseni* Ratz. — În pădurea Hagieni, în zbor, 15. VI. 1950.

Stațiunea Zoologică Sinaia

BIBLIOGRAFIE

- 1 Fleck, Ed. Dr. *Die Coleopteren Rumäniens*, Bul. Soc. Sc., vol. XIII—1904 și vol. XIV 1905, București.
- 2 Kuhn t, P., *Illustrierte Bestimmungstabellen der Käfer Deutschlands*, Stuttgart, 1912.
- 3 Müller, A. Dr., *Zur Kenntnis der Insektenfauna der Süddobrudscha*, Verh.u. Mitt. des Siebenb. Ver. für Naturwiss. zu Herm., vol. LXXIX—LXXX, 1929—1930, Sibiu, 1930.

- 4 Panin, S., *Coleoptera Fam. Cicindelidae*, Fauna R.P.R., vol. X, fasc. 1, București, 1952.
- 5 Petcuț, M. și Eliescu, Gr. Dr., *Cauzele uscării frasinului din pădurea Comarova*, Publ. ICEF, seria II, Nr. 33, București, 1938.
- 6 Reitter, Ed., *Bestimmungstabelle der Borkenkäfer*, Wien. Ent. Zeitg., Jahr. XXXII, Wien, 1913.
- 7 — *Fauna Germanica* (Die Käfer), in 5 volume, Stuttgart, 1908—1916.
- 8 Stark, V. N., *Coleoptera Fam. Ipidae in Fauna U.R.S.S.*, vol. XXXI, Moscova-Leningrad, 1952.
- 9 Tarbinski, S. P. i Plavilšikov, N. N., *Opređeliteli nasekomiĥ evropeiskoiĥi S.S.S.R.*, Moscova-Leningrad, 1948.
- 10 Winkler, A., *Catalogus coleopterorum regionis palaearcticae*, Wien, 1924—1932.

СОДЕЙСТВИЕ К ПОЗНАНИЮ ФАУНЫ ЖЕСТКОКРЫЛЫХ РАЙОНА МАНГАЛИИ И ЕГО ОКРЕСТНОСТЕЙ

Настоящая работа является дополнением к познанию фауны жесткокрылых района Мангалии и его окрестностей. Ее основой послужили материалы, собранные автором в 1948, 1951 и 1954 годах.

Многие исследователи (1, 3, 4 и 5) также собирали жуков в это местности, тем не менее 164 вида было найдено впервые автором этой статьи, что составляет 62% общего числа найденных видов.

Среди перечисленных здесь окидов имеется значительное число понтических форм, имеющих значение для зоогеографической характеристики изучаемой местности, а именно:

Cicindela contorta contorta Fisch., *Calosoma denticolle* Gebl., *Dyschirius numidicus ponticus* Lutshn., *Chlaenius dejeani* Dej., *Chl. festivus* Panz., *Carterus calydonius* Rossi, *Harpalus fuscipalpis* Sturm, *Hister sepulchralis* Er., *H. planulus* Mén., *Steropes caspius* Stev., *Podonta daghestanica* Reitt., *Pimelia subglobosa* Pall., *Laena pilosissima* Reitt., *Probatiscus obesus* Friv., *Scarabaeus affinis* Brüll., *Oniticellus pallipes* F., *Onthophagus vitulus* F., *O. lucidus* Ill., *Amphicoma vulpes* F., *Pentodon bidens* Pall., *Potosia vidua* Gory, *Dorcadion tauricum* Waltl, *Otiorrhynchus rugosostriatus* Goeze, *O. brunneus* Stev. и *Sphenophorus abbreviatus* F.

Распространение всех этих видов на территории Румынии узко ограничено, а некоторые из них, согласно данным, имеющимся на сегодняшний день, живут только в Добрудже.

Автор уделил особое внимание формам, вредящим лесным породам, которые отмечены звездочкой и которым предшествующие исследователи не оказали должного внимания.

CONTRIBUTION À LA CONNAISSANCE DE LA FAUNE COLÉOPTÉROLOGIQUE DE MANGALIA ET SES ENVIRONS

Résumé

Le présent travail représente une contribution à la connaissance de la faune coléoptérologique de la région Mangalia et de ses environs, basée sur le matériel recueilli par l'auteur pendant les années 1948, 1951 et 1954.

Bien que d'autres auteurs (1, 3, 4 et 5,) ont recueilli eux-aussi des coléoptères dans cette région, un nombre de 164 espèces ont été trouvées pour la première fois par l'auteur, ce qui représente 62% du total des formes présentées.

Parmi les espèces mentionnées figurent un bon nombre de formes pontiques, importantes pour la caractérisation zoogéographique de la région parcourue, notamment : *Cicindela contorta contorta* Fisch., *Calosoma denticolle* Gebl., *Dyschirius numidicus ponticus* Lutshn., *Chlaenius dejeani* Dej., *Chl. festivus* Panz., *Carterus calydonius* Rossi, *Harpalus fuscipalpis* Sturm, *Hister sepulchralis* Er., *H. planulus* Mén., *Steropes caspius* Stev., *Podonta daghestanica* Reitt., *Pimelia subglobosa* Pall., *Laena pilosissima* Reitt., *Probatiscus obesus* Friv., *Scarabaeus affinis* Brüll., *Oniticellus pallipes* F., *Onthophagus vitulus* F., *O. lucidus* Ill., *Amphicoma vulpes* F., *Pentodon bidens* Pall., *Potosia vidua* Gory, *Dorcadion tauricum* Waltl, *Otiorrhynchus rugosostriatus* Goeze, *O. brunneus* Stev. et *Sphenophorus abbreviatus* F.

Toutes ces espèces ont une répartition étroite sur le territoire roumain, quelques-unes étant cantonnées, comme nous le savons jusqu'à présent seulement à la Dobroudgea.

L'auteur s'est intéressé particulièrement aux formes nuisibles du point de vue forestier, prévues ici d'un astérisque (*) et auxquelles les auteurs précédents n'ont pas accordé une attention spéciale.

CONTRIBUȚII LA STUDIUL COMPARATIV AL CREȘTERII PLĂTICII (*Brama brama* L.) ÎN DELTA DUNĂRII ȘI BĂLȚILE BRĂILEI ȘI CĂLĂRAȘI

MIHAI PAPADOPOL

Plătica (*Brama brama* L.) este o specie de apă dulce, fluviolacustră larg răspândită în apele țării noastre. Ea populează Dunărea și bălțile din zona ei inundabilă, lacurile litorale dulci, bălțile cu apă dulce și cursul inferior al râurilor Olt, Mureș, Someș, Crasna și altele. Fiind o specie foarte rezistentă, ea trăiește și în lacurile sărace în oxigen.

Deasemeni plătica trăiește în apele cu salinitate scăzută a mărilor Caspică, Azov, Aral și Baltica. În apele noastre plătica este un pește mai mult sedentar, spre deosebire de aceea din Caspica și Aral care duce o viață semimigratorie.

Ea atinge maturitatea sexuală în anul 3 și 4 al vieții. Ponta are loc primăvara (aprilie-mai) cam odată cu cea a crapului, în locuri puțin adânci, cu vegetație bogată, la o temperatură de cel puțin 15°.

Plătica, ca pește bentonofag se hrănește cu plante acvatice, viermi, larve de insecte (*Chironomide*), crustacei, iar primăvara consumă chiar icrele altor pești ca : biban, știucă. (S. Cărașu).

Hrănirea cea mai intensă a indivizilor adult-sexuați are loc după reproducere și se continuă pînă aceștia ating un grad determinat de îngrășare (septembrie-octombrie). După aceasta plătica se adună în cîrduri mari în vederea iernatului.

Dimorfismul sexual, exceptînd perioada reproducerii, este slab exprimat, ventralele masculului fiind mai lungi ca ale femeiei. În perioada reproducerii însă masculii ajunși la maturitatea sexuală prezintă pe corp și înotătoare numeroși tuberculi albi, care devin apoi galbeni dînd un aspect neplăcut peștilor.

Longevitatea plăticiei, după N i k o l s k i, e mai mare de 20 de ani, în mod obișnuit însă exemplarele pescuite nu depășesc vîrsta de 8 sau 10 ani.

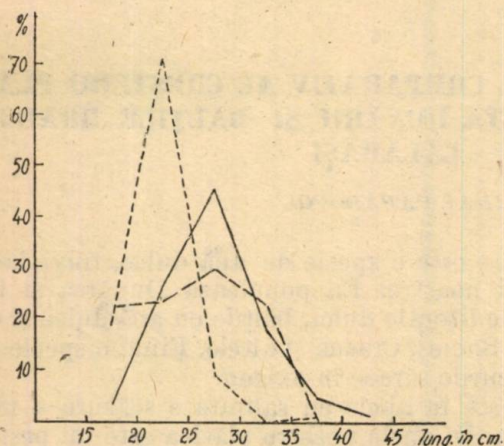
Materialul necesar studiului comparativ al creșterii plăticiei în Delta Dunării și bălțile Brăilei și Călărași, a fost colectat în a treia decadă a lunii aprilie (20—25) la Combinatul de Pește Tulcea, între 10—17 iunie la baza de pește Brăila și în prima decadă a lui Octombrie 1956 la cherhanaua Mircea-Vodă de lîngă Călărași.

Talia obișnuită a plăticiei adult-sexuate oscilează între 30—50 cm, rareori se întîlnesc exemplare mai mari (80 cm), care cîntăresc pînă la 6 kgr.

Plătica frecventă în pescuit măsoară între 15—45 cm, avînd în medie între 107—1600 gr, așa cum observăm din datele tabelului 1.

Din cifrele tabelii 1 și graficul 1, reiese că grupele predominante sînt acelea de la 20 la 30 cm, adică exemplarele de la 225—440 gr. care reprezintă 50—80 % din plătica pescuită în deltă și cele 2 bălți de pe cursul inferior al Dunării.

Pentru a determina vîrsta plăticiei din cele trei ape, am folosit solzii exemplarelor analizate



Graf. 1 Componenta pe dimensiuni % plăci (*Brama brama*) pescuită în :

— Delta Dunării — Balta Călărași
- - - Balta Brăilei

în cele trei puncte pescărești mai sus amintite.

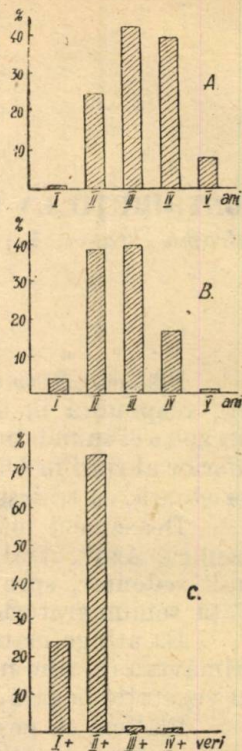
Tabela 2 ilustrează componența pe vîrste în % a plăticiei pescuită în deltă și bălțile Brăilei și Călărași.

Datele tabelii 2 și graficul 2 care exprimă corelația grupelor pe vîrste în % a plăticiei din cele trei ape, ne arată că în pescuitul din primăvară în Delta Dunării a predominat plătica de 3 și 4 ani (72%); la începutul verii în balta Brăilei exemplarele de 2 și 3 ani (78%), iar în cel de toamnă (la năvod) în balta Călărași aceea de 2 și 3 veri (96%).

Pentru a studia creșterea lineară a plăticiei, am aplicat metoda determinării retrospective după solzi, după care creșterea solzilor este proporțională cu creșterea corpului în lungime. Creșterea în greutate am calculat-o prin metoda logaritmică (A. V. M o r o z o v 1951), stabilind corelația între lungime și greutate pentru materialul din fiecare apă în parte (grafic 3).

Pentru plătica din Delta Dunării am determinat creșterea pentru fiecare sex în parte (proba fiind luată înaintea reproducerii a permis determinarea cu ușurință a sexelor după trăsăturile externe), iar rezultatele obținute sînt cuprinse în tabela 3.

Femelele întrec prin talia și greutatea lor masculii de aceeași vîrstă, fapt observat la mare parte din pești (tab. 3). Raportul între sexe, după cum ne arată datele aceluiași tabel a fost aproape 1 : 1.



Graf. 2 Componenta pe vîrste în % a plăcii (*Brama brama*) pescuită în Delta Dunării (A), Balta Brăilei (B) și Balta Călărași (C).

Ritmul comparativ al creșterii liniare al plăticii din deltă și bălțile Brăilei și Călărași este ilustrat în tabela 4.

Tabela 1

Componența pe dimensiuni în % a plăticii (*Brama Brama* L.) pescuită în Delta Dunării, Balta Brăilei și Călărași

	Lungimea (fără C) în cm.						n
	15	20	25	30	35	40—45	
	Delta Dunării						
Grupele pe dimensiuni în %	3,6	26,6	45,3	18	5	1,5	100 %
Greutatea medie în gr.	125	248	437	720	1061	1590	278
Balta Brăilei							
Grupele pe dimensiuni în %	22,5	23,5	30,1	22,9	1	—	100 %
Greutatea medie în %	107	245	410	683	973	—	319
Balta Călărași							
Grupele pe dimensiuni în %	18,7	71	9,7	—	0,6	—	100 %
Greutatea medie în %	114	226	375	—	850	—	310

Tabela 2

Componența pe vârste în % a plăticii pescuite în Delta Dunării, Balta Brăilei și Călărași

	Vîrsta în ani					n
	I	II	III	IV	V	
	Delta Dunării					
Grupele pe vîrste în %	0,7	19,4	37,4	34,5	8	100%
Lungimea medie (fără C) în cm	15,6	22,7	25,8	29,3	35,9	278
Balta Brăilei						
Grupele pe vîrste în %	3,8	38,9	39,8	16,9	0,6	100%
Lungimea medie (fără C) în cm	15,2	21,1	27,3	31,3	36	319
Balta Călărași						
Vîrsta în veri	I+	II+	III+	IV+	V+	100 %
Grupele pe vîrste în %	23,9	73,6	1,9	0,6	—	
Lungimea medie (fără C) în cm	19,1	23,4	27,9	36,4	—	310

Urmărind datele tabelii 4, observăm că, creșterea în lungime a plăticii se face cu intensități diferite de la un an la altul și în limitele

Tabela 3

Creșterea plăticii (*Brama brama* L.) din Delta Dunării.

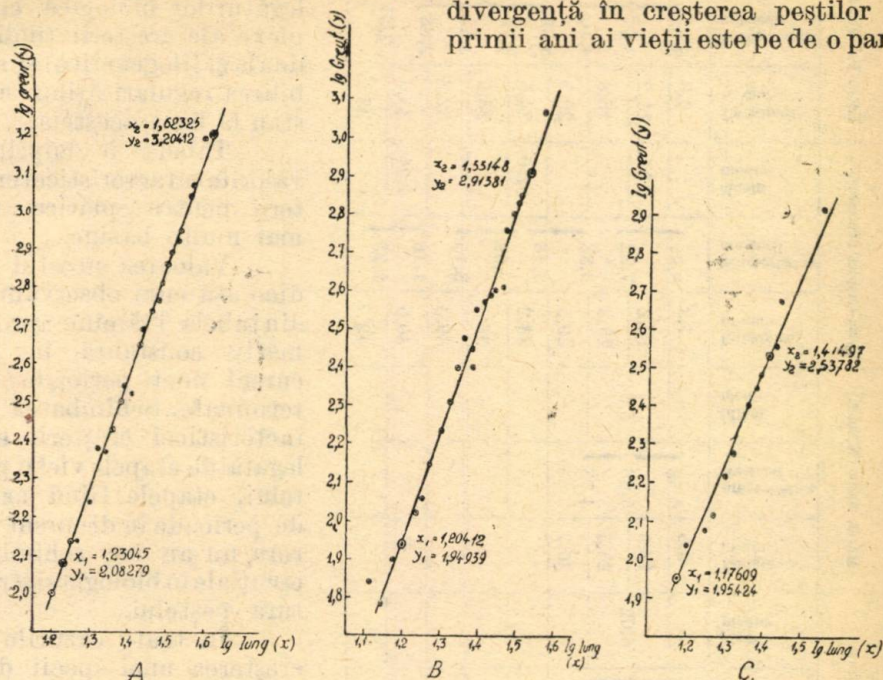
Vîrsta	Lungimea (fără C) în cm.		Greutatea în gr.		Lung. în cm.	Greut. în gr.	n	
	masculi	femele	masculi	femele	masculi și femele	masculi și femele	♂♂	♀♀
l ₁	11,2	11,3	37	38	11,2	37	—	2
l ₂	18,6	18,2	156	147	18,4	152	32	22
l ₃	25	24,5	364	339	24,7	351	56	48
l ₄	29,1	30,2	559	635	29,7	605	42	54
l ₅	31,7	36,8	729	1114	34,2	890	4	18

Tabela 4

Ritmul creșterii liniare al plăticii (*Brama brama* L.) de diferite vîrste în Delta Dunării și Bălțile Brăilei și Călărași

Vîrsta și anul ecloziunii	Lungimea (fără C) în cm					n
	l ₁	l ₂	l ₃	l ₄	l ₅	
	Delta Dunării					
I 1955	15,3					2
II 1954	14	22,5				54
III 1953	10,6	17,9	25,5			104
IV 1952	10,2	17,1	24	29,9		96
V 1951	10	16,8	23,6	29,3	34,2	22
medie	11,2	18,4	24,7	29,7	34,2	
	Balta Brăilei					
I 1955	15,8					12
II 1954	10,8	21,1				124
III 1953	9,6	19,1	27,3			127
IV 1952	9	15,1	23,8	31,3		54
V 1951	8,1	17,4	22,3	31	36	2
medie	10,2	19,1	26,2	31,2	36	
	Balta Călărași					
I+ 1955	10,2					74
II+ 1954	10,5	17,7				228
III+ 1953	9,8	16,7	24,2			6
IV+ 1952	16,3	24,1	29,8	32,4		2
medie	10,4	17,7	25,7	32,4		

aceleași vârste de la o generație la alta. În același timp relevăm că lungimea plăcii în primii 2 ani, calculată după solzii peștilor de vârste mai mari este mai mică decât aceea obținută după solzii peștilor tineri. Această divergență în creșterea peștilor în primii ani ai vieții este pe de o parte



Graf. 3 Corelația între lg lungimii (x) și lg greutatei (y) la plătica (*Brama brama*) din Delta Dunării (A), Balta Brăilei (B) și Balta Călărași (C).

rezultatul condițiilor deosebite de viață în care cresc peștii tineri, iar pe de alta, a reproducerii prelungite (în porții), datorită căruia indivizii eclozați, mai devreme vor avea un sezon mai lung de hrănire în primul an decât acei eclozați mai târziu. Acest fapt se răsfringe apoi asupra creșterii din anii următori. Peștii care au crescut bine în primul an vor depăși pe ceilalți și în anii următori, și invers (Kiselevici 1923).

Comparând datele medii, vedem că plătica crește bine în lungime în Balta Brăilei și Călărași și mai slab în Delta Dunării.

Cercetările îndelungate ale ihtiologului V. V. Vasnețov (1934, 1946, 1948 și 1950) asupra unor familii de *Teleostei* și mai cu seamă la *Cyprinidae*, au arătat că viteza creșterii liniare, scade în decursul vieții nu în raport cu timpul trecut ci cu talia atinsă de pești. Pentru compararea creșterii liniare a peștilor de genuri, specii sau vârste diferite, sau aparținând aceleași specii în bazine diferite, el propune să se folosească indicele creșterii cunoscut sub numele de „caracteristica creșterii” (C).

Acest indice reprezintă produsul între viteza creșterii din anul dat și lungimea peștelui în anul precedent și se calculează după formula :

$$C = \frac{\lg l_2 - \lg l_1}{0,4343} \cdot \lg l_1, \text{ în care } l_2 \text{ este lungimea peștelui în anul dat, } l_1$$

lungimea în anul precedent, iar 0,4343 modulul trecerii de la lg naturali la cei zecimali.

Tabela 5

Caracteristica creșterii plătieli (*Brama brama* L.) pescuită în diferite bazine

Vârsta	Delta Dunării			Balta Brăilei			Balta Călărași			Marea Azov (Nikolski)			Volga-Caspică (Terescenko)			Lacul Psosk (Markun)		
	În cm.	Caracteristică creșterii	Idem medie	În cm.	Caracteristică creșterii	Idem medie	În cm.	Caracteristică creșterii	Idem medie	În cm.	Caracteristică creșterii	Idem medie	În cm.	Caracteristică creșterii	Idem medie	În cm.	Caracteristică creșterii	Idem medie
I ₁	11,2	5,55		10,2	6,39		10,4	5,53		9,5	6,53		7,3	5,81		6,0	3,73	
I ₂	18,4	5,41	5,17	19,1	6,03	5,66	17,7	6,60	6,02	18,9	5,66	5,64	16,2	7,22	6,51	11,2	3,85	3,89
I ₃	24,7	4,56		26,2	4,57		25,7	5,95		25,5	4,73		25,3	3,88		15,8	4,10	
I ₄	29,7	4,19		31,2	4,46		32,4			30,7			29,5	3,48		20,5	3,65	
I ₅	34,2			36									33,2	2,69	3,30	24,5	3,70	
I ₆													36	3,15		28,5	3,83	3,51
I ₇													39,3	1,18		32,6	2,88	
I ₈													40,5	1,25	1,21	35,6	2,31	
I ₉													42			38		

Caracteristica creșterii, arată autorul, permite pe lângă altele relevarea legăturilor biologice complexe ale creșterii (individuale și filogenetice) și stabilirea regularităților care stau la baza acesteia.

Tabela 5 cuprinde valorile caracteristicii creșterii pentru plătica din mai multe bazine.

Valoarea acestui indice așa cum observăm și din tabela 5 rămâne aproximativ constantă în decursul unei perioade determinate. Schimbarea caracteristicii creșterii este legată de etapele vieții peștelui, etapele fiind astfel de perioade în decursul cărora nu au loc schimbări esențiale în biologia și structura peștelui.

În toate cazurile în creșterea unei specii deosebim trei perioade: 1) până la maturitatea sexuală; 2) după atingerea acesteia și 3) perioada bătrâneții, ilustrate și de caracteristica creșterii plăticii.

Valoarea caracteristicii creșterii primei perioade, înainte de atingerea maturității, oscilează destul de puternic (6,51 plătica Volgo-Caspică; 3,89 plătica din lacul Psosk). În a doua perioadă valoarea acestui indice este foarte apropiată (3,30 plătica Volgo-Caspică; 3,51 plătica din lacul Psosk), ceea ce ne arată slaba variabilitate a creșterii după atingerea maturității sexuale. A treia perioadă (bătrânețea) este marcată de încetinirea accentuată a

creșterii, reflectată de valoarea scăzută a acestui indice (1,21 plătica Volgo-Caspică).

Creșterea în etapele timpurii ale vieții se face cu intensități diferite, înainte de toate în dependență de rezervele de hrană și duce la autoreglarea densității populației în raport cu aceste rezerve.

Valoarea ridicată a caracteristicii creșterii în perioadele care preced maturitatea sexuală dovedește prezența unei hrane abundente pentru puiet.

Caracteristica creșterii plăticii din apele țării noastre, ne arată că această specie crește destul de bine în Balta Călărași ($C = 6,02$) și Balta Brăilei ($C = 5,66$) și ceva mai slab în deltă ($C = 5,17$).

Datele obținute de noi referitor la creșterea liniară a plăticii (*Brama brama* L.) întăresc regula stabilită de V. V. Vasnețov, după care creșterea speciilor familiei *Cyprinidae* este foarte labilă la peștii tineri și mult mai stabilă la cei maturi.

Creșterea în greutate, așa cum am menționat mai sus, a fost calculată prin metoda logaritmică (A. V. Morozov 1951), după care creșterea logaritmică a lungimii este proporțională cu creșterea logaritmică a greutății. Stabilind corelația între lg. lungimii și logaritmul greutății medii pentru plătica de diferite dimensiuni din fiecare probă în parte (graficul 3), am obținut următoarele 3 ecuații ale corelației între lungime și greutate pentru plătica din apele :

- Delta Dunării $\lg y = 2,85483 \lg x - 1,42978$
- Balta Brăilei $\lg y = 2,94605 \lg x - 1,62853$
- Balta Călărași $\lg y = 2,44413 \lg x - 0,91910$

Pe baza acestora am calculat apoi creșterea în greutate pentru dimensiunile corespunzătoare fiecărui an, ilustrată de datele tabelului 6.

Tabela 6

Creșterea în greutate a plăticii (*Brama brama* L.)
în diferite ape

Vîrstă	Delta Dunării			Balta Brăilei			Balta Călărași			Delta Volgei		
	Lung. în cm.	Greuta- tea în gr.	Soporul greut. în % față de I an	Lung. în cm.	Greuta- tea în gr.	Sporul greut. în % față. de I an	Lung. în cm.	Greuta- tea în gr.	Sporul greut. în % față de I an.	Lung. în cm.	Greuta- tea în gr.	Sporul în gr.
l_1	11,2	37	100	10,2	22	100	10,4	35	100	7,3	—	—
l_2	18,4	152	310	19,2	142	545	17,7	135	286	16,2	180	—
l_3	24,7	351	530	26,2	355	969	25,7	340	585	25,3	350	170
l_4	29,7	605	697	31,2	594	1086	32,4	600	743	29,2	432	82
l_5	34,2	890	770	36	925	1504				33,5	580	148

După cum observăm din tabela 6, creșterea în greutate a plăticii în cele trei ape ale țării este foarte apropiată. Urmărind însă sporul creșterii în greutate exprimat în % față de primul an, care exprimă viteza sau ritmul acestei creșteri, putem spune că plătica din Balta Brăilei

întreacă din acest punct de vedere pe cea din Balta Călărași și deltă. Totodată din tabelul 6 reiese că plătica din apele noastre întrece prin greutatea ei plătica Volgo-Caspică.

Pentru a urmări gradul de îngrășare al plăticii în apele noastre, am calculat coeficientul de îngrășare (Q) după formula lui Fulton :

$Q = \frac{G \cdot 100}{L^3}$ în care G reprezintă greutatea peștelui iar L lungimea. Lungimea este luată la cub deoarece creșterea greutatei se face proporțional cu creșterea în volum a peștelui.

Tabelul 7 cuprinde valorile coeficientului de îngrășare calculate în acest fel pentru plătica din deltă și cele două bălți.

Tabela 7

Coeficientul de îngrășare al plăticii (*Brama brama* L.) din diferite ape

Denumirea apei	Vîrsta în ani				
	1	2	3	4	5
Delta Dunării	2,63	2,44	2,33	2,31	2,22
Balta Brăilei	2,07	2,04	1,97	1,95	1,98
Balta Călăraș	3,11	2,43	2,00	1,76	—

După cifrele de mai sus vedem că, valoarea coeficientului de îngrășare scade în raport cu vîrsta la plătică.

Concluzii

1. Datele statistice, care reflectă componența pe dimensiuni în % a plăticii pescuite în Delta Dunării și Bălțile Brăilei și Călărași, ne arată că exemplarele cele mai frecvente sînt acelea de la 20—25 și 25—30 cm, care cîntăresc în medie 225—440 gr. Acestea reprezintă 50—80 % din plătica pescuită în apele menționate (tab. 1).

2. Rezultatele obținute asupra creșterii liniare și în greutate a plăticii ne permit să spunem următoarele : a) femele depășesc prin talia și greutatea lor masculii de aceeași vîrstă ; b) creșterea în greutate a plăticii studiată de noi în cele trei ape ale țării este foarte apropiată, iar comparativ cu cea a plăticii Volgo-Caspice este mai bună (tab. 6) ; c) caracteristica creșterii calculată pentru plătica din diferite bazine întărește regula stabilită de V. V. V a s n e ț o v, după care creșterea Cyprinidelor este foarte labilă la peștii tineri și mult mai stabilă la cei adulțsexuați ; d) coeficientul de îngrășare calculat după formula lui Fulton pentru plătica din apele menționate, ne arată că valoarea acestuia scade în raport cu vîrsta la această specie (tab. 7).

Catedra de zoologie
Facultatea de științe naturale

BIBLIOGRAFIE

1. B. S. Berg, *Ribi presnkh vod SSSR i spredelnkh stran.* 1949.
2. S. Cărlăușu, *Tratat de ihtiologie.* Acad. R.P.R. 1952.
3. N. I. Ciugunova, *Metodica izucenia vozrasta i rosta rib.* Sov. Nauka 1952.

4. K. A. Kiselevici, *Vozrast i temp rosta prohodnth rlb Volgo-Kaspiskogo raiona*. „Ribnoie Hoziaistvo”. k. III. Moskva 1923.
5. E. V. Meisner, *Promislovaia Ihtologia*. 1953.
6. A. V. Morozov, *K voprosu :avisimosti mejdu dlinoi i vesom u rlb*. Ucion Zap. S. G. Univ. tom. I, vip 2 — 1932.
7. G. V. Nikolski, *Biologia rlb*. Sov. Nauka 1944.
— *Ciastnaia ihtologia*. Izd. Acad. Nauk. 1954. II.
8. K. K. Terescenko, *LeŃei (Abramis brama) Kaspisko-Voljskogo raiona*. ego promisel i biologia. Trudi Astrahan Iht. Lab. tom. IV. vip. 2 1917 (citad după Ciugunova N. I).
9. V. V. Vasnetov, *O zakonomernostiah rosta rlb*. Ocerki po ob. voprosam ihtologii Izd Acad. Nauk. 1953. vp. 3 — 1934 (citad după Ciugunova N. I).

К ВОПРОСУ СРАВНИТЕЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ РОСТА ЛЕЩА (BRAMA BRAMA L.) В ДЕЛЬТЕ ДУНАЯ И В ОЗЕРАХ БРЭИЛА И КЭЛЭРАШЬ

1. Полученные нами данные по размерному составу леща (таб. 1) дельты Дуная, озера Брэила и Кэлэрашь показывают, что в промысле преобладают размерные группы от 20—25 и до 25—30 см., то-есть экземпляры 225—440 гр., которые представляют от 50 до 80% выловленного леща в упомянутых водоемах.

2. На основании данных характеризующих возрастной состав леща, выловленного в этих водоемах, можно сказать, что в дельте Дуная преобладает 3 и 4 годовальный лещ (72%), в озере Брэила 2 и 3 годовалый (78%), а в озере Кэлэрашь двух и трехлетний лещ (96%) (таб. 2).

3. Изучая линейный и весовой рост леща данных водоемов мы убедились, что: а) самки превосходят в росте самцов такого же возраста (таб. 3), б) весовой рост леща в упомянутых водоемах очень близок, а в сравнении с таковым Волго-Каспийского леща оказался лучшим (таб. 6), в) вычисленная нами характеристика роста леща (таб. 5), подтверждает закономерность роста карповых установленную В. В. Васнецовым, г) коэффициент упитанности вычисленный нами по Фультону показывает, что величина данного коэффициента у леща с возрастом убывает (таб. 7.).

CONTRIBUTIONS A L'ETUDE COMPARATIF DE LA CROISSANCE DE LA BRÈME COMMUNE (BRAMA BRAMA L) DANS LE DELTA DE DANUBE ET DANS LES LACS BRĂILA ET CALARASI

Résumé

1. — L'étude satistique de la croissance de la Brème commune, pêchée dans le Detla du Danube, les lacs de Brăila et Călărași, nous montrent que les exemplaires les plus fréquents sont ceux de 20—25 et de 25—30 cm., qui ont en moyenne 225—440 gr. Ceux-ci représentent 50—80 % de la Brème commune provenant des eaux citées (tabl. 1).

2. — La détermination de l'âge de ces populations (tabl. 2) nous permet d'affirmer que dans le Delta du Danube, au cours du printemps la pêche a porté sur la Brème de 3—4 ans (72%). Dans le lacs de Brăila, il y a eu une majorité de Brèmes de 2 et 3 ans (78%), tandis que dans le lac Călărași, pendant l'automne 1956, la plupart des Brèmes avaient 2 et 3 étés (96 %).

3. — Les données acquises sur la croissance linéaire et pondérale de la Brème commune nous apprennent que :

a) Les femelles dépassent par leur taille et leur poids les mâles du même âge.

b) La caractéristique de l'accroissement de ce poisson confirme la règle de V. V. Vasnetov, suivant laquelle la croissance des *Cyprinidae* est très labile pour les jeunes individus et beaucoup plus stable chez les exemplaires adultes sexuels (tabl. 5).

c) La croissance pondérale de la Brème est très semblable dans les trois eaux étudiées de notre pays et supérieure à celle de la Brème sémi-migratrice Volga-Caspienne (table. 6).

d) Le coefficient d'engraissement établi d'après Fulton montre que chez notre Brème commune, celui-ci diminue en rapport avec l'âge du poisson (tabl. 7).

CONTRIBUȚII LA STUDIUL HELMINTOFAUNEI ANURELOR DIN R. P. R. *)

IOSIF CĂPUȘE și DAN DANCĂU

Deși date izolate asupra faunei helmintologice a Batracienilor se cunosc încă din 1878 (Linstow), puțini sînt totuși parazitologii care au aprofundat ulterior această problemă.

Bronn (1879—1893) dă note sistematice și date de biologie asupra unora dintre paraziții Batracienilor.

Monografia lui Looss (1894), cuprinde date valoroase de care s-au folosit viitorii cercetători. Din aceeași epocă, sînt lucrările lui Stossich în Italia și Mühling în Germania. În Elveția, problema a fost studiată de André (1912—1913, 1917) și Baier (1932), care dau rezultate ecologice și zoogeografice.

În estul Europei, s-au făcut studii în special pe teritoriul U.R.S.S. Timofeev (1901), Isaicicov (1922—1923), Bihovski (1933), publică rezultatele materialului studiat din diferite puncte ale Uniunii Sovietice. În Polonia, paraziții Batracienilor au fost studiați de Kovalovski (1902, 1904, 1907), Ssinicyn (1901), Ruzkowski (1925), Sadner (1949). Lucrările lor se referă în special la paraziții din jurul Varșoviei.

Travassos (1912—1931), publică o importantă monografie asupra Trematodelor parazite la Batracieni.

În țara noastră, această problemă nu făcuse obiectul niciunei publicații pînă la data comunicării rezultatelor noastre (apr. 1956) care reprezentau o complectare firească a lucrării comunicate mai înainte (apr. 1955), asupra Ciliatelor parazite ale Batracienilor, materialul celor două comunicări fiind colectat simultan. Literatura de specialitate menționează întîmplător existența pe teritoriul patriei noastre a cîtorva specii fără ca să se refere în special la paraziții Anurelor (Jaquet 1899, Leon — 1924, A. Popovici Bîznosanu — 1901, Băcescu — 1930, Ciurea — 1928, Pîrvulescu — 1939 și Iamandi — 1939). În ultimul timp, I. Rădulescu și N. Vasiliu Suceveanu (1957), dau un tabel de 27 de specii, fără a indica însă niciun caracter morfologic sau de repartiție.

În lucrarea de față prezentăm rezultatele obținute în urma studiului helminților paraziți la Batracienii colectați din următoarele puncte: Gr. Botanică, Rîul Dîmbovița, Ghencea, Pantelimon, Cernica, Băneasa, Domnești, Snagov și Comana.

*) Comunicare prezentată la sesiunea Cercurilor științifice din aprilie 1956.

Metoda de lucru

Colectarea materialului a fost făcută în diferite perioade ale anului, în punctele arătate mai sus. Rezultate bune am obținut colectând materialul în timpul nopții cu ajutorul lămpilor de acetilenă, a căror lumină proiectată pe animal îl imobilizează, dându-ne astfel posibilitatea să-l prindem cu ușurință. Animalele au fost transportate în laborator și disecate pe viu, după anestezie cu eter, cloroform sau distrugerea axului cerebrospinal. Apoi, la binocular toate organele interne scoase pe rând și așezate, cu soluție *Ringer*, între două plăci de sticlă au fost întinse printr-o ușoară apăsare, pentru a putea astfel observa și colecta paraziții. În mediile de cultură clasice nu am reușit să menținem paraziții în viață mai mult de 6 ore. În schimb ei supraviețuiesc mai mult de 12 ore în soluție *Ringer* pentru Nevertebrate, la care am adăugat pentru paraziții intestinali mucusul obținut prin răzuirea peretelui intern al intestinului. Pentru paraziții cu alte localizări, am spălat organele respective în *Ringer*, sau chiar le-am menținut în același cristalizor cu paraziții.

Majoritatea formelor au fost fixate cu lichidul lui de Beauclaux. Pentru obținerea animalelor în extensie, am fixat fiecare parazit în parte chiar și atunci când la o gazdă găseam 150—200 paraziți. Am folosit fixarea între două fișii de hîrtie de filtru umezite cu fixatori și așezate între două lame de sticlă. În felul acesta, se realizează o ușoară presiune, precum și o pătrundere rapidă a fixatorului, favorizînd extensiunea animalului. Animalele fixate după ce au fost ținute în mediul de cultură pînă aproape de moarte, pot fi prinse de fixator în poziția cea mai bună.

Pentru colorare, am folosit metodele cu carmin boracic, carmin clorhidric, carmin alunat și hemalun Mayer. Cu carmin boracic am obținut foarte bune rezultate scurtînd timpul colorării la maximum 2—3 ore, în funcție de mărimea animalului. După observațiile noastre, supra-colorarea exagerată necesită o diferențiere îndelungată cu acid clorhidric, ceea ce duce la eliminarea inegală a colorantului. Pentru clarificare, am folosit xilolul și apoi creuzotul pentru același animal. Lucrînd astfel, am obținut o clarificare mai perfectă și am evitat pătrunderea aerului la montarea în balsam de Canada. Pentru deshidratare, în lipsa alcoolului absolut am folosit pentru unii paraziți alcoolul amilic obținînd rezultate uneori mai bune.

Animalele cu cuticula groasă, la care pătrunderea balsamului de Canada se făcea anevoie, au fost ținute cîteva zile în amestec de xilol și balsam în proporție de 1:1, adăugînd apoi din cînd în cînd cantități mici de balsam.

Am făcut și preparate necolorate, utilizînd, guma lui Faure, folosită în tehnica microscopică pentru montarea apendicelor insectelor, crustaceilor, etc. Cloral hidratul din compoziția acestei gume dă o foarte mare claritate parazitului. Metoda dă însă bune rezultate pentru paraziți, numai dacă în prealabil au fost tratați timp de una, două ore cu glicerină, restul etapelor nemai fiind necesare.

Rezultate obținute

În urma studiului materialului colectat, am găsit următoarele specii de paraziți :

Ord. Gyrodactylidea

1. — *Polystomum integerrinum* (Froelich 1791).

Această specie este citată pentru toată Europa (Sadner 1949), iar Ozaki (1935), o citează în Japonia. Noi am întâlnit-o la *Bufo vulgaris* precum și la *Rana temporaria*. Larvele de *Polystomum*, ce se fixează pe mormolocii evoluți, au dezvoltare lentă, care se desfășoară paralel cu acea a broaștei, ajungând adulți după aproape trei ani și localizându-se în vezica urinară. Larvele ce se fixează pe mormoloci cu branhii externe evoluează în forme neotenice, având și o creștere foarte rapidă. Această dualitate de evoluție este pusă pe seama cantității și calității hranei (Galeien 1935). Formele adulte din vezica urinară nu au nicio influență asupra broaștei, spre deosebire de formele neotenice, care opresc creșterea și, de foarte multe ori, provoacă chiar moartea mormolocilor.

Ord. Fasciolata

2. — *Diplodiscus subclavatus* (Goeze 1782).

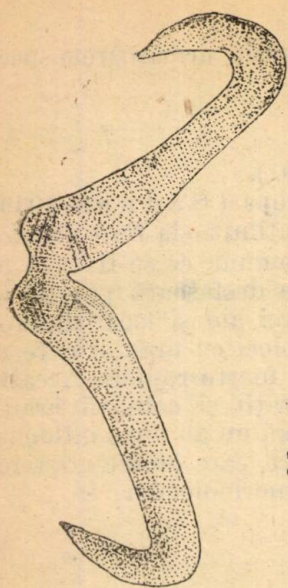
Specie comună pentru Europa, în celelalte continente fiind înlocuită de *Diplodiscus amphicrurus*. Noi am întâlnit-o la *Rana ridibunda*, *Bombina bombina*, *Bufo vulgaris* și *Rana temporaria*. Dimensiunile acestei specii sînt foarte variabile. Exemplarele noastre se încadrează în limitele date de Scriabin. Astfel, lungimea corpului variază între 1—6 mm. iar lățimea între 0,55 și 3 mm. Ventuza bucală reprezintă $1/6$ pînă la $1/10$ din lungimea totală a corpului. Ventuza posterioară este rotundă și are diametrul de trei ori mai mare ca cea anterioară. Ovarul este așezat pe linia mediană, în urma testiculelor, fiind mai mic ca aceștia.

3. — *Opisthodiscus diplodiscoides* Cohn 1904. (Fig. 1 a).

Am întâlnit 7 exemplare în trei indivizi de *Rana ridibunda*, toate fiind localizate în porțiunea mijlocie a intestinului subțire. Corpul are lungimea de 2,65 mm. iar lățimea în partea anterioară este de 1,17 mm., și în partea posterioară de 1,47 mm. Ventuza bucală este de formă circular ovoidă și are diametrul de 0,36 mm. Ventuza posterioară are 0,9 mm. lungime, fiind caracteristică pentru specie prin marginea externă foarte dezvoltată. Testiculele sînt așezate înaintea ovarului, iar glandele vitelogene formează două șiruri pe laturile corpului.

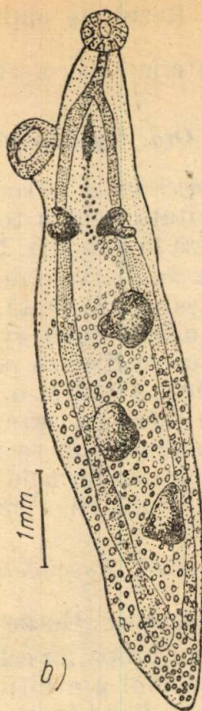
4. — *Gorgoderina vitelliloba* (Olsson 1876) (Fig. 1 b).

Lungimea corpului este 6—8 mm. iar lățimea 1,5—2 mm. Ventuza bucală, rotundă sau ovală are o poziție subterminală și măsoară $0,54-0,66 \times 0,58-0,67$ mm. Ventuza ventrală, de aceeași formă, situată pe marginea corpului, în treimea anterioară. Testiculele, de formă ovală, sînt situate în partea posterioară a corpului. Ovarul este în formă de paletă, cu dimensiuni cuprinse între $0,46-0,81 \times 0,59-1,94$ mm. Am întâlnit această specie la *Rana ridibunda*, *Rana temporaria* și *Bombina bombina*. Este o specie frecventă, dar puțin numeroasă ca indivizi. Toate exemplarele colectate de noi au fost găsite în vezica urinară.



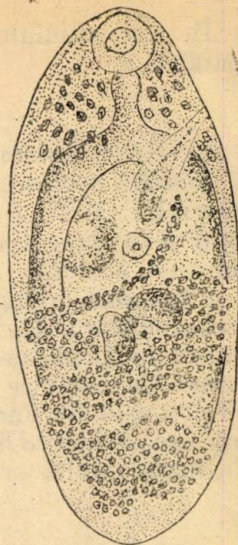
0.5 mm

a)



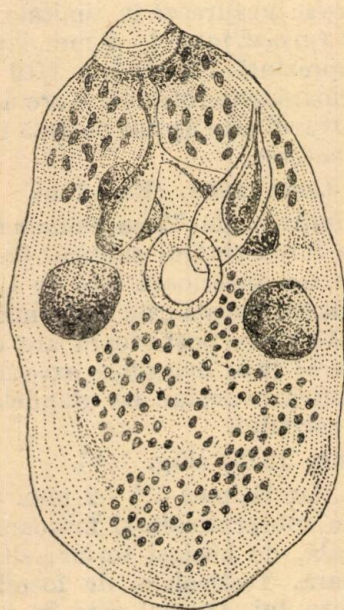
1 mm

b)



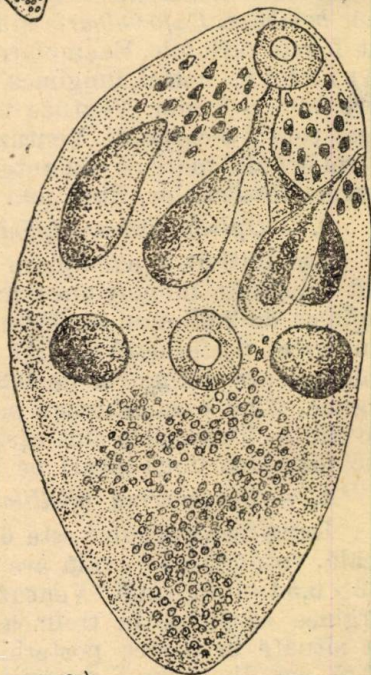
0.5 mm

c)



0.5 mm

d)



e)

5. — *Gorgodera cygnoides* Zeder 1800.

Lungimea medie a corpului este de 7—8 mm. Cel mai mare exemplar colectat de noi are 10 mm. Lățimea maximă este de 1—1,5 mm. Ventuza bucală, ovală, este mai mică decât cea ventrală. Aceasta din urmă are de asemenea forma ovală, și se găsește întotdeauna înaintea marginii posterioare a corpului. Specia prezintă 9 testicule caracteristice și un ovar mare. Este cunoscută pentru toată Europa, fiind o specie mai numeroasă, ca indivizi, decât precedentă. Am întâlnit-o în vezica urinară la *Rana ridibunda*, și *Rana temporaria*.

6. — *Opisthiogliphe ranae* (Froelich 1791).

Lungimea corpului este cuprinsă între 1,6—3,4 mm. forma lui este ovoidă, mai lat în partea posterioară. Ventuza abdominală este mai mică decât ventuza bucală, având diametrul de 0,13 mm. Ovarul este situat ecuatorial, în apropierea ventuzei ventrale. Testiculele, în număr de 2, sînt situate median-posterior și au o formă neregulată, oarecum piriformă. Este un parazit foarte comun al Batracienilor fiind întâlnit la toate speciile cercetate.

7. — *Haematoloechus variegatus* (Rudolphi 1819).

Corpul este alungit și are dimensiunile cuprinse între 8—17 mm. Ventuza bucală este mai mare ca cea ventrală. Testiculele în număr de 2, sînt îndărătul ventuzei ventrale, unul în fața celuilalt. Punga cirului are o formă alungită. Ovarul este situat în dreptul ventuzei ventrale.

Specia este cea mai comună din cele trei ale genului. Am întâlnit-o în plămîni la toate exemplarele de *Rana ridibunda*, *Rana temporaria* și *Bombina bombina*. Invazia cea mai mare a fost constatată la un exemplar de *Rana ridibunda*, care avea în plămîni 12 indivizi.

8. — *Haematoloechus similis* (Looss 1899).

Se deosebește de specia precedentă prin talia mai mică fiind numai de 8—10 mm. Proporțional cu corpul, ventuzele au dimensiuni mai reduse. Tot un caracter specific este și punca cirului, care are forma rotund ovală.

Specia este mai rară ca cea precedentă. Am întâlnit-o la trei exemplare de *Rana ridibunda* în număr de : 1 : 1 ; 2. Toate exemplarele au fost găsite în plămîni.

9. — *Pleurogenes claviger* (Rudolphi 1819).

Lungimea corpului este în medie de 3,3 mm. Ventuza ventrală situată în plan ecuatorial este mai mică decât ventuza bucală, care are o poziție terminală. Testiculele rotunde sînt situate în urma capetelor ramurilor intestinale. Ovarul este așezat lateral, în zona ventuzei ventrale. Am întâlnit specia aceasta la *Rana ridibunda*, *Rana temporaria* și *Hyla arborea*.

10. — *Pleurogenes loossi* Africa 1930. (Fig. 1 c).

Lungimea corpului este cuprinsă între 1,2—1,4 mm. Orificiul bucal, așezat subterminal, este mare în comparație cu ventuza bucală. Ventuza ventrală, situată pe linia mediană, este mult mai mică decât cea bucală. Testiculele de forma rotundă, sînt așezate în urma ventuzei ventrale, unul înaintea celuilalt. Ovarul cu puțin mai mic decât testicolul, este situat în partea dreaptă a ventuzei ventrale, atingînd-o.

Specia este rară în Europa. A mai fost întâlnită în Germania și Polonia. Noi am găsit-o la 7 exemplare de *Rana ridibunda* în intestinul subțire.

11. *Pleurogenoides medians* (Olsson 1876). (Fig. 1 e).

Corpul are o formă ovoidă, cu lungimea de 1,5—1,9 mm. Ventuza bucală este subterminală, iar cea ventrală — cam de aceeași mărime cu cea bucală — este așezată în plan ecuatorial. Ovarul este situat înaintea testiculelor. Specia a fost găsită în Germania, U.R.S.S. și Polonia. Am întâlnit-o la *Rana ridibunda* și *Rana temporaria*, în intestinul mediu.

12. — *Pleurogenoides compactus* Strohm 1928. (Fig. 1 d).

Corpul mic este cuprins între 1,3—1,6 mm. Ventuza bucală subterminală, este puțin mai mică decât cea ventrală, care este așezată subecuatorial. Testiculele mari, de formă ovală, situate simetric în partea anterioară a corpului. Ovarul, mic, de formă rotundă, se află înaintea ventuzei ventrale, în dreptul părții posterioare a testicolului drept.

Specia este rară, până acum fiind întâlnită doar în U.R.S.S. în Chirchizia. Noi am găsit-o la *Rana ridibunda* în intestinul subțire.

13. — *Prosotocus confusus* (Looss 1894).

Lungimea corpului variază între 1,3—1,5 mm. Ventuza bucală este puțin mai mare ca cea ventrală. Testiculele sînt așezate în zona faringiană, avînd o formă ovală. Ovarul, așezat deasupra ventuzei ventrale este puțin mai mare ca testiculele, avînd forma triunghiulară. Specia este comună în Europa. Noi am întâlnit-o frecvent la *Rana ridibunda*. Invazia cea mai puternică a fost constatată la o gazdă, care avea 198 exemplare de *Prosotocus confusus*, localizate în regiunea duodenală numai pe o suprafață de 2 cm pătrați.

14. — *Brandesia turgida*. (Brand 1888).

Lungimea corpului este de 2—2,5 mm. Ventuza bucală este mai mare decât cea ventrală. Ambele ventuze sînt așezate pe fața ventrală a corpului. Corpul este mare, de formă neregulată. Testiculele sînt așezate simetric, în zona ecuatorială. Viața parazitară a acestui animal, a determinat apariția unor adaptări morfologice însemnate. Tre-

cerea din lumenul intestinal în glandele lui *L i b e r k u h n*, a provocat migrarea ambelor ventuze pe partea ventrală, precum și deplasarea tuturor organelor spre partea dorsală a animalului, care a luat o formă convexă. În același timp, glandele parazitare din regiunea pilorică a stomacului își măresc mult volumul, proeminînd pe suprafața externă a acestuia ca niște mici umflături. *Brandesia turgida* este un parazit rar al Batracienilor. Noi l-am întâlnit doar la trei exemplare de *Rana ridibunda* cu frecvența de 2; 3; 5. Această specie se mai cunoaște și din Germania și Polonia.

Ord. Tetraphyllidea.

15. — *Nematotaenia dispar* Goeze 1782. (Fig. 2).

Lungimea corpului, la exemplarele colectate de noi, este de 60—110 mm. Segmentația este aparentă, corpul animalului fiind cilindric, nu turtit, ca la toate Cestodele.

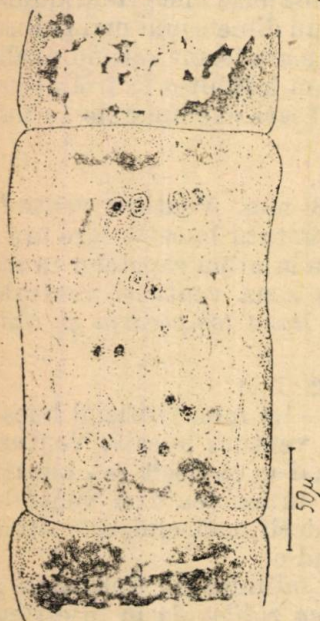


Fig. 2

Scolexul are 325—400 μ . Rostrul este rudimentar și nearmat. Există două testicule așezate dorsal față de restul masei genitale. Ovarul și glandele vitelogene sînt sferice. Am întîlnit această specie la *Hyla arborea* și *Bufo vulgaris*. La un singur individ de *Hyla arborea* am întîlnit 5 exemplare de *Nematotaenia dispar*, la restul gazdelor găsindu-se doar 1—2 indivizi.

Clasa *Nematoidea* Rudolphi 1808.

16. — *Cosmocerca ornata* (Dujardin 1845).

Nematode mici, albe, în formă de fus. Orificiul bucal cu trei buze. Am întîlnit-o frecvent la *Rana ridibunda*, *Rana temporaria* și *Bufo vulgaris*, în intestinul gros, în toate localitățile de colectare.

17. — *Oswaldocruzia filiformis* (Goeze 1782).

Această specie se caracterizează prin partea posterioară lătită sub formă de disc, cu spiculi complicat organizați și bursa bine dezvoltată. Am întîlnit-o frecvent la toate speciile de Anure cercetate.

18. — *Rhabdias buffonis* (Schränk 1788).

sin. *Angiostomum nigrovenosa* (Goeze 1800).

Am întîlnit-o mult mai rar decît speciile de Nematode mai sus menționate, la *Bufo vulgaris*, *Rana ridibunda* și *Rana temporaria*, în localitățile Pantelimon, Snagov, Ghencea. Această specie este răspîndită în Asia, Europa și America de Nord. Se caracterizează prin capsula bucală lată și scurtă, și prin orificiul bucal cu 6 buze. Exemplarele colectate de noi au fost găsite în plămîni.

19. — *Acanthocephalus ranae* (Schränk 1788).

Corpul masculului este cilindric, iar al femelei se îngustează treptat spre partea posterioară, ea fiind de talie mai mare.

Specia este foarte comună în Europa. Noi am întîlnit-o la *Rana ridibunda*, *Rana temporaria*, *Bombina bombina* și *Bufo vulgaris*. Este localizată în intestinul mediu, masculii găsindu-se întotdeauna înaintea femelelor, la o distanță variabilă. Se deosebește de celelalte specii ale genului prin dispoziția cîrligelor și dimensiunile lor.

Concluzii

În lucrarea de față, am expus rezultatele cercetării helmintologice a 191 exemplare Batrocieni, Anure, aparținînd speciilor : *Rana ridibunda*, *Rana temporaria*, *Bombina bombina*, *Bufo vulgaris* și *Hyla arborea*. (Tab. 1).

Tabela 1

Numărul gazdelor după localitățile de colectare

LOCALITĂȚI	<i>Rana ridibunda</i>	<i>Rana temporaria</i>	<i>Bombina bombina</i>	<i>Bufo vulgaris</i>	<i>Hyla arborea</i>
Grăd Botanică ¹ București	10	—	10	—	10
Rtul Dîmbovița	3	—	—	13	—
Ghencea	20	—	13	—	—
Pantelimon	54	7	4	—	—
Snagov	19	—	—	—	—
Comana	1	5	—	—	—
Cernica	5	1	5	7	1
Băneasa	—	1	—	—	1
Domnești	1	—	—	—	—

În general, Anurele cercetate erau infestate în proporții ce variau între 7,3% și 82,5%. (Tab. 2). Cele mai puternic parazitizate s-au dovedit a fi *Rana ridibunda* și *Rana temporaria*, urmînd apoi *Bombina bombina*, *Bufo vulgaris* și *Hyla arborea*.

Tabela 2

Procentajul infecției

Numele speciei	<i>Rana ridibunda</i>	<i>Rana temporaria</i>	<i>Bombina bombina</i>	<i>Bufo vulgaris</i>	<i>Hyla arborea</i>
Procentaj de infestație în %	82,5	45,3	32,8	18	7,3

S-ar părea că rezultatele noastre confirmă tezele generale asupra legăturii ce există între parazitofauna Anurelor și modul lor de viață, teze enunțate de către Bîhovski (1935), Layman (1933), Paul (1925). Toți acești autori constată existența unui raport între perioada de ședere a Batracienilor în apă și gradul infectării acestora cu paraziți. Într-adevăr, am constatat, că speciile de Batracieni, care trăiesc un timp mai îndelungat în apă sau în preajma ei, sînt mai infectate decît cele terestre. Astfel, *Rana ridibunda* este infectată cu Trematode, în mai mare măsură decît *Hyla arborea*. Se mai constată că Batracienii terestri, care au revenit în apă, pentru perioada de reproducere, timp de mai mulți ani, au un număr mai ridicat de paraziți. Totuși cercetările efectuate de noi pînă în prezent nu ne permit a prezenta aceste date ca definitive, decît pentru *Rana ridibunda* și *Bombina bombina*, întrucît ele sînt incomplete pentru celelalte specii.

Trebuie menționat, că pentru materialul de Helminți prezentat în această notă, am folosit aceleași exemplare gazdă, ca și pentru Ciliatele publicate într-o notă anterioară. Comparînd datele obținute, am ajuns la concluzia, că nu există nicio legătură între proporția invaziei cu Helminți și cea cu Ciliate; aceasta pentru că la aceeași specie gazdă, în unele exemplare predomină infestarea cu Helminți, în altele — cu Ciliate, și în sfîrșit într-un al treilea grup invazia era în aceleași proporții.

În legătură cu dehelmintizarea, rezultatele obținute de noi arată că la Batracieni aceasta nu se petrece înainte de intrarea gazdelor în hibernare, după cum am constatat urmărind intensitatea invaziei în lunile octombrie și nov. Astfel, un exemplar de *Rana ridibunda*, colectat la Snagov, la 31.X.1954 a fost infestat cu 9 exemplare de *Haematoloechus variegatus*, 3 exemplare *Opisthioglyphe ranae* și 5 exemplare de *Brandesia turgida*; iar la un exemplar de *Rana ridibunda* colectat la Comana la 17.XI.1954 am întîlnit 198 exemplare de *Prosotocus confusus*. Același lucru îl putem spune și despre Ciliate.

Sandner (1949), combate părerea lui Paul (1935), după care Batracienii în dezvoltarea lor ontogenetică se infestază mai întîi cu Protozoare, apoi cu Nematode și abia în cele din urmă cu Trematode. Datele obținute de noi confirmă totuși teza susținută de Paul. Astfel, la *Bombina bombina*, din cele 32 exemplare studiate, 12 au fost colectate în stadii foarte tinere, care își terminaseră metamorfoza în același an. La aceste exemplare nu am întîlnit decît Ciliate și rar Nematode, însă niciun Trematod. La restul exemplarelor, colectate în același timp și din

aceleași localități, predomina invazia cu Trematode, alături de care, însă, am întâlnit Ciliate și Nematode.

În legătură cu patogenitatea, nu am observat nicio influență a paraziților asupra gazdelor. Singura influență dăunătoare constatată este de natură *mecanică*. În invazii masive, acești paraziți produc leziuni ale epiteliului intestinal, care pot duce chiar la hemoragii.

După cum am văzut, materialul helmintologic colectat cuprinde 19 specii, aparținând la 14 genuri. (Tab. 3). Dintre aceștia 8 specii sînt noi pentru fauna R.P.R. Acestea sînt : *Opisthodiscus diplodiscoides*, *Pleurogenes Loossi*, *Pleurogenoides medians*, *Pleurogenoides compactus*, *Nematotaenia dispar*, *Cosmocerca ornata* *Gorgoderina vitelliloba*, *Haematoloechus similis*.

Prin studiul întreprins de noi, am reușit să aducem o contribuție la cunoașterea arealului speciilor de helminți menționate.

Un studiu și mai amănunțit al paraziților Batracienilor ne va da posibilitatea să stabilim răspîndirea lor precisă, chiar în interiorul patriei noastre.

Răspîndirea paraziților la speciile gazde

Tabela 3

SPECIE PARAZIT	Rana ridibunda	Rana temporalia	Bombina bombina	Bufo vulgaris	Hyla orborea
Polystomum integerrimum	—	+	—	+	—
Diplodiscus subclavatus	+	+	+	+	—
Opisthodiscus diplodiscoides	+	—	—	—	—
Gorgoderina vitelliloba	+	+	+	—	—
Gorgodera cygnoides	+	+	—	—	—
Opisthiogliphe ranae	+	+	+	+	+
Haematoloechus variegatus	+	+	+	—	—
Haematoloechus similis	+	—	—	—	—
Pleurogenes claviger	+	+	—	—	+
Pleurogenes loossi	+	—	—	—	—
Pleurogenoides medians	+	+	—	—	—
Pleurogenoides compactus	+	—	—	—	—
Prostocus confusus	+	—	—	—	—
Bramdesia turgida	+	—	—	—	—
Nematotaenia dispar	—	—	—	+	+
Cosmocerca ornata	+	+	—	+	—
Oswaldocruzia filiformis	+	+	+	+	+
Rhabdias buffonis	+	+	—	+	—
Acanthocephalus ranae	+	+	+	+	—

O cunoaștere amănunțită a parazitofaunei Batracienilor va duce și la rezolvarea unor probleme legate direct de practică, ținând seama că în ultimul timp broaștele au început să fie folosite pe scară largă drept hrană în crescătoriile de animale utile omului cum ar fi de exemplu vulpile.

Deasemenea, cazul interesant semnalat de E. Roman (1953), în legătură cu prezența lui *Diplodiscus subclavatus*, parazit specific pentru Batracieni, la *Esox lucius*, ne îndreptățește să credem, că o cunoaștere a paraziților de la Batracieni va duce și la rezolvarea unor probleme parazitologice legate de bazinele piscicole.

BIBLIOGRAFIE

1. E. André, 1912—1913, *Recherches parasitologiques sur les Amphibiens de la Suisse*. Rev. Suisse Zool. 25 Genève.
2. E. André 1917, *Contribution à l'étude de la faune helminthologique de la Suisse*. Rev. Suisse Zool. 25 Genève.
3. J. G. Baer 1932, *Contribution à la faune helminthologique de la Suisse*. Rev. Suisse Zool. 39 Genève.
5. B. E. Bihovski 1933, *Die Amphibientrematoden aus der Umgegend von Kiew*. Zool. Anz. 102 $\frac{1}{2}$ Leipzig.
6. K. O. Bronn, 1879—1893, *Klassen und Ordnungen des Thier-Reichs*. IV Vermes Leipzig.
7. M. Băcescu, 1930, *Capia broaștelor*. Rev. St. „V. Adamachi” T. XX.
8. I. Ciurea, 1928, *Sur une nouvelle Proalaria et sa metacercarie*. Bul. Acad. Rom. An. XI m. 9/10.
9. L. Gallien, 1943, *Le parasitisme*. Pres. Univ. Paris.
10. Gr. Iamandi, 1939, *Notă preliminară asupra unui trematod găsit în regiunea Moldovei de mijloc la Bombinator igneus*. Iașul medical.
11. J. M. Isaicicov, 1922, *Zur Kenntnis der Helminthenfauna Russlands I. Parasitische Würmer aus Bufo viridis des Dongebietes*. Cbl. Backt. (II) 57 Jena.
12. J. M. Isaicicov, 1923, *Zur Kenntnis der Helminthenfauna der Amphibiens Russlands II—IV*. Cbl. Backt. Par. II 59 Jena.
13. M. Jaquet, 1899, *Faune de la Roumanie*. Bul. Soc. Sci. An. VIII.
14. E. Layman, 1933, *Einige neue Tatsachen über die Ökologie der Feoschitrematoden*. Zool. Anz. 101 Leipzig.
15. O. Linstow, 1878, *Compendium der Helminthologie*. Hannover.
16. A. Looss, 1894, *Distomen unserer Fische und Frösche*.
17. P. Müling, 1898, *Die Helminthenfauna der Wirbeltiere Ostpreussens*. Arch. f. Naturgesch. 64. 1.
18. J. Ozaki, 1935, *Studies on the frog Trematode Diplorchis ranae* 1. Morphology of the adult form with a review of the family Polystomatidae. J. Sci. Hir. Univ. 3. Hiroshima.
19. D. Paul, 1935, *Beobachtungen über die Darmparasiten schlesischer Anuren*. Zschr. f. Parasitenkunde 7. 2. Berlin.
20. V. Pîrvolescu, 1939, *Contribution à l'étude des Filarioses*. Bul. Fac. Agronomice Cluj T VII.
21. A. Popovici-Bîznoșanu, *Contribution à l'étude des parasites endoglobulaires du sang des Vertébrés*. Bul. Soc. Sci. An. X.
22. N. Leon, 1924, *Contribution à l'étude des parasites animaux de Roumanie (1898—1924)*. Cult. Naț. București.
23. I. Rădulescu și N. Vasiliu-Suceveanu, *Contribuțiuni la cunoașterea parazitofaunei broaștelor din R.P.R.* — Notă preliminară — Analele I.C.P., vol. I 1957.
24. E. Roman, 1953, *Parazitofauna promislavh rib Dunaia i eio practicescoe znacenie*. Avtoreferat. Leningrad.
25. J. Ruszcowski, 1925, *Materiały do fauny helmintologicznej Polski*. Cz. II Spr. Kom. Fiz. LX. Krakow.
26. H. Sandner, 1949, *Contribution à la connaissance de la faune parasitaire des Batraciens des environs de Varsovie*. Acta Zoologica et Oescologica Lodz. 2.
27. D. O. Ssinicyn, 1905, *Materiały po jestiestwiennej istorii Trematod, Distomy rib i liaguzzek okrestnostiej Warszawy*. Warszawa.
28. M. Stossich, 1896, *Ricerche elmintologiche*. Boll. Soc. Adr. XVII Trieste.

29. M. Stossich, 1898, *Saggio di una fauna elmintologica di Trieste e provincie contermini*. Trieste.
39. M. Stossich, 1900, *Contributo allo studio degli Elminti*. Boll. Soc. Adr. XX.
31. N. E. 1901, *Trematody amfibi i reptili okrestnostiej Charkowa*. Tr. Obszcz. Isp. Pr. XXXIV Charkow.
32. Travassos, 1922, *Contribution à l'étude de faune Helminthologique du Brésil*. XVII. Gorgoderidae brasiiliennes. Mem. Inst. Osw. Cruz. XV. 1. Rio de Janeiro.
33. L. Travassos, 1931, *Informacoes sobre o genero Pterogenes Loess 1899 (Trematoda : Lecithodendridae)* Mem. Inst. Osw. Cruz. XXIV. 4.

EXPLICAȚIA FIGURILOR

Pl. 1. Trematode de la Anure, noi pentru R.P.R. :

- a) *Opisthodiscus diplodiscoides* Cohn, marginea ventuzei posterioare X 100.
b) *Gorgoderina vitelliloba* (Olsson). X 15.; c) *Pleurogenes loossi* Africa X 60; d) *Pleurogenoides compactus* Strom X 60; e) *Pleurogenoides medians* (Olsson) X 60.

Fig. 2. *Nematotaenia dispar* Goeze, proglot cu capsule uterine. X 350.

EXPLICATION DES FIGURES

Pl. 1. Trématodes des Anoures, nouveaux pour la R.P.R. : a) *Opisthodiscus diplodiscoides* Cohn, bord de la ventouse postérieure X 100.; b) *Gorgoderina vitelliloba*. (Olsson). X 15; c) *Pleurogenes loossi* Africa. X 60; d) *Pleurogenoides compactus* Strom. X 60; e) *Pleurogenoides medians* (Olsson). X 60.

Fig. 2. *Nematotaenia dispar* Goeze, proglote avec des capsules utérines. X 350.

ВКЛАДЫ В ИЗУЧЕНИЕ ГЕЛЬМИНТОФАУНЫ АНУР ИЗ Н.Р.Р.

В нашей специальной литературе находим лишь отдельные данные о гельминтофауне Анур и не имеется более полной работы по изучению этого вопроса.

В данной работе, мы указываем 19 видов Гельминтов встречающихся нами в Ануре, как видно из таблиц (1, 2, 3). Из этих 19-ти видов, 9 не встречались до сих пор в нашей стране. Эти виды являются:

Opisthodiscus diplodiscoides, *Gorgoderina vitelliloba*. *Haematoloechus similis*. *Pleurogenes loossi*, *Pleurogenoides medians*, *Pleurogenoides compactus*, *Nematotaenia dispar* и *Cosmocerca ornata*,

CONTRIBUTIONS À L'ÉTUDE DE LA FAUNE HELMINTHOLOGIQUE DES ANOURES DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

Résumé

La bibliographie ne renferme que des données éparses sur la faune de notre pays et il n'existe aucune étude approfondie de ce problème.

Dans ce travail, les auteurs mentionnent 19 espèces d'Helminthes parasites des Anoures et dont 14 Trématodes, 1 Cestode, 3 Nématodes et 1 Acanthocéphale.

Parmi elles, 8 espèces sont nouvelles pour notre pays, à savoir : *Opisthodiscus diplodiscoides*, *Gorgoderina vitelliloba* *Haematoloechus similis*, *Pleurogenes loossi*, *Pleurogenoides medians*, *Pleurogenoides compactus*, *Nematotaenia dispar* et *Cosmocerca ornata*.

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY

100 EAST 57TH STREET
CHICAGO, ILL. 60637

1968

1968

1968

1968

1968

1968

1968

1968

GEOLOGIE—GEOGRAFIE

Analele Univ. C. I. Parhon—București
Seria Șt. Naturii nr. 16—1957

STUDIUL FIZIOGRAFIC AL ZĂCĂMÎNTULUI DE SULFURI POLIMETALICE DE LA GEMENEA

V. IANOVICI, D. GIUȘCĂ, V. STIOPOL, L. MÎNZĂRARU

În regiunea de sisturi cristaline care se întinde în partea de NV a Moldovei, de la Fundul Moldovei pînă la minele Bălan, se cunosc mai multe zăcăminte de pirită asociate cu alte sulfuri, în special calcopirită, constituind uneori acumulări exploatabile.

Direcția generală a formațiunilor cristaline din această regiune este NNV—SSV iar acumulările de pirită cît și mineralizările de sulfuri polimetalice se găsesc asociate unui pachet de sisturi cloritoase sau clorito-sericitoase cu grafit, la contactul acestuia cu roce porfirogene albe.

Pachetul de sisturi clorito-sericitoase și grafitoase mineralizate face parte din zona de șisturi sericitoase care prezintă în cuprinsul său tipuri numeroase de șisturi sericito-cloritoase, cuarțite negre precum și orizontul rocelor porfirogene albe ; în partea superioară se mai găsesc intercalații de calcare cristaline.

Deasupra acestui complex sericitic se găsesc gneisele oculare de Rarău și gneise psamitice care au o dezvoltare foarte variabilă. Șisturile cristaline suportă conglomerate și gresii permene precum și calcare și dolomite triasice asociate uneori cu jaspuri și acoperite la rîndul lor de formațiunile cretacice ale sinclinalului mezozoic marginal.

În regiunea Gemenea-Slătioara situată la SE de masivul Rarău (raionul Cîmpulungul-Moldovenesc), formațiunile cristaline se extind pe o lățime de 1,5—3 Km și sînt constituite din șisturi sericitice și cloritoase uneori cu grafit, cuarțite și șisturi cuarțitice cu sericit și cu clorit, roce porfirogene albe și gneise.

Spre est, fundamentul cristalin din regiunea Gemenea este acoperit de strate de Sinaia. Limita flișului cu formațiunile cristaline este marcată printr-un contact tectonic ; încălecarea formațiunilor cristaline peste depozitele cretacice inferioare pare importantă. Căderea șisturilor cristaline cu 40°—50° spre W, se menține destul de departe în interiorul formațiunei cristaline așa cum se constată la pîrîul Hojdenilor, în formațiunea de cuarțite cu intercalații de roce porfirogene.

Zăcămîntul de sulfuri polimetalice de la Gemenea este localizat în complexul șisturilor sericito-cloritoase, avînd în culeuș o fâșie de roce porfirogene albe.

La contactul dintre complexul șistos și rocele porfirogene se observă un pachet de șist grafitos. În complexul sericitocloritos, tăiat de pîrîul Afiniș, afluent al pîrîului Gemenea, afforează calcopirită cu aspect

de breccie cimentată cu cuarț iar pe crăpăturile și fisurile rocilor apar cruste de malachit și azurit.

De la aflorimentul din pîrîul Afinis, care a făcut obiectul cercetărilor prin lucrări de explorare minieră, spre S, au fost puse în evidență prin cercetări de suprafață, o serie de pâlării de fer care arată continuitatea mineralizării și asociația cu rocele porfirogene albe, din culcușul sisturilor grafito-sericito-cloritoase mineralizate. Spre N, peste valea pîrîului Hojdenilor pînă în regiunea Slătioara, a fost întîlnită o zonă de mineralizare asemănătoare paragenetic cu cea din valea Afiniș, mineralizația fiind alcătuită în mod egal din galenă și calcopirită.

Din punct de vedere genetic, așa cum rezultă din studiul de față, zăcămintele de sulfuri polimetalice din regiunea Gemenea sînt depuneri hidrotermale, deosebindu-se astfel de alte iviri similare din zona mineralizată a cristalinelui Carpaților Orientali. Deoarece în toată regiunea lipsesc fenomene magmatice posteristaline, care ar putea arăta afiliația magmatică a soluțiunilor mineralizante, este posibil, dată fiind și localizarea lor remarcabilă, ca ele să fie de origine secundară, născute prin mobilizarea unor zăcămintे sedimentare de tipul celor cunoscute în regiune, în timpul unor dislocațiuni ulterioare. Aceasta ar explica și textura breccioasă foarte accentuată, caracteristică acestor filoane. Concepția genezei hidrotermale secundare s-a impus în ultimii ani ca o ipoteză fructuoasă pentru explicarea formării multor zăcămintе a căror afiliație magmatică nu este plauzibilă.

S-a constatat că ganga acestor filoane este preponderent cuarțoasă; contactul cu cuarțitele cristaline nu este tranșant. Predomină calcopirita și galena, blenda fiind în genere subordonată în ansamblul filonului. Blenda și galena au tendința de a forma cuiburi monominerale. Baritina este frecventă iar sideroza se asociază deseori în cristale romboedrice gălbui, închizînd după cum se va vedea ciclul mineralizației.

Mineralizația cuprinde pirită, mispichel, blendă, calcopirită, tetraedrit, bournonit și galenă.

Pirită nu formează niciodată cuiburi importante, ea se prezintă în cristale idiomorfe, deseori corodate de calcopirită și blendă. Coroziunea merge pînă la forme scheletice.

Mispichelul apare sporadic în cristale alungite, diseminate în cuarț sau în granule puternic corodate de către calcopirită. Cristalele sînt foarte mărunte.

Blenda este un mineral puțin important în această parageneză. Formarea sa timpurie poate fi dedusă din incluziunile neregulate de blendă ce se găsesc în toate celelalte minerale. Este de semnalat cantitatea redusă a incluziunilor de calcopirită, ceea ce este remarcabil dată fiind cantitatea mare de calcopirită în zăcămint și dezvoltarea calcopiritei imediat după blendă. Aceasta ar putea să fie un indiciu asupra temperaturii scăzute de formare a zăcămintului.

Calcopirita se prezintă la microscop în sectoare largi și dă loc la numeroase fenomene de metasomatoză, în primul rînd corodînd pirită, mispichelul și blenda, fără ca aceste substituții să ducă însă la structuri deosebite. Mai interesante sînt desenele variate datorite substituției sale prin celelalte sulfosăruri sau prin galenă. Este de semnalat și existența unei generații mai tinere de calcopirită care se manifestă prin filoane fine, străbătînd tetraedritul și galena.

Tetraedritul formează uneori mase compacte. Este o varietate argenteră, analiza arătând un conținut de 1,1 % Ag. Tetraedritul este străbătut de o rețea de bournonit, rezultând un desen extrem de capricios, iar această asociație intimă este corodată de către galenă, formându-se insule neregulate sau ovoide.

Galena se întâlnește deseori cu resturi neregulate de pirită și calcopirită. Ea formează mase larg cristalizate, trecând uneori în zone mărunț cristalizate și cu sistuoizitate foarte pronunțată. Galena înlocuiește toate celelalte minerale. Într-un singur caz au fost observate în tetraedrit filonașe de calcopirită cu forme neregulate, care pătrunzând în galenă urmăresc suprafețe de clivaj. În galenă au fost întâlnite și cristale mărunte izotrope cu conture romnice, câteodată corodate. Ele au fost identificate ca smaltină; probabil că formarea lor corespunde primelor depuneri de pirită și mispichel.

Observațiuni interesante sînt de menționat în ceea ce privește baritina. În afară de cristale largi cu extincție netă se observă și plaje cu extincții rulante dînd în primul rînd impresia unor acțiuni mecanice. Examenul atent arată însă că este vorba de agregate radiare, asociate cristalelor tabulare.

Studiul fiziografic pune astfel în evidență o succesiune bine definită a mineralelor și o evoluție netă a compoziției chimice a soluțiilor mineralizante. Paralel cu concentrația succesivă a zincului, cuprului și plumbului are loc și aceea a antimonului. În mod caracteristic rezultă succesiunea: calcopirită, tetraedrit, bournonit și galenă. Această evoluție ne face să credem că zăcămintul studiat are origine hidrotermală. Structurile metasomatice foarte delicate nu sînt modificate printr-un proces de recristalizare datorită metamorfismului, ceea ce arată că procesul de depunere este posterior metamorfismului regional, iar zăcămintul are un caracter epigenetic.

În zona de oxidare sulfurile metalice descrise mai sus s-au transformat în oxizi și în alte minerale oxidate în special în carbonați.

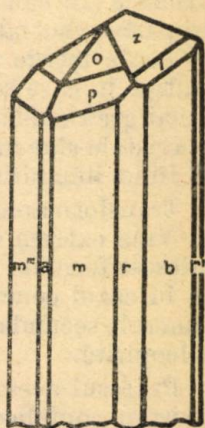
Limonitul este un mineral foarte răspîndit întîlnindu-se în mase neregulate, sau formînd o rețea deasă de vinișoare paralele în calcopirită, sau ca pseudomorfoze; se observă uneori trecerea s-a în oligist.

Azuritul și *malachitul* sînt de asemeni minerale foarte răspîndite, întîlnindu-se sub formă de cruste rare de mase compacte.

Ceruzitul se întîlnește în cristale mărunte dezvoltate pe crăpături sau în mici cavități.

Anglezitul formează vinișoare sau cuiburi care se insinuează între granulele de baritină, alteori întovărășește limonitul sau se prezintă în mici cristale prinse în masa de cuarț.

Rețeaua mineralelor de oxidare în cuarț și mai ales în baritină, urmărește fie fisuri neregulate, fie suprafețele de contact dintre granule. Malachitul asociat sau nu cu ceruzitul substituie adesea cristale de baritină în care



Cristal de ceruzit

a = (100)	p = (111)
b = (010)	o = (112)
m = (110)	i = (021)
r = (130)	z = (041)

Fig. 1

formează zone neregulate localizate pe rețeaua de infiltrație. Mai rar se dezvoltă în această rețea cristale de azurit. Prin aceste fenomene de oxidare, contactul cristalelor cubice de pirită cu calcopirită se evidențiază prin o coroană de limonit. În vinișoarele de limonit ce străbat calcopirita, se întîlnesc fragmente de sulfuri iar zona centrală este ocupată de malachit ca o pîslă de ace foarte fine.

În lumină reflectată se observă mai bine diversele stadii ale procesului de oxidație. În calcopirită se formează o rețea rară sau deasă de limonit, avînd partea centrală formată din malachit și pe alocuri din azurit. Dezvoltarea poate merge pînă la stadiul de resturi fine de calcopirită în masa limonitică în care se individualizează zone neregulate de malachit. Pirită este mai greu oxidată. S-a observat ocazional forma scheletică a pirităi a căror cristale sînt marcate numai printr-o franje fină de sulfură, zona centrală fiind limonitizată în întregime.

Transformarea galenei se realizează de preferință de-a lungul clivajelor. Vine extrem de fine urmărește în zig-zag aceste clivaje care uneori se îndesesc formînd o rețea. Imaginea microscopică devine extrem de complexă în cazul concreșterilor dintre calcopirită și galenă, cînd vinișoarele de minerale secundare rectilinii în galenă devin arborescente la trecerea lor în calcopirită.

Procesul acesta de substituție se dezvoltă de multe ori de-a lungul unui sistem complicat de apofize din plajele marginale de galenă. În această asociație primară complexă se constată înlocuirea galenei prin ceruzit în masa căruia se găsește un agregat fin lamelar de covelină. În special acolo unde vinișoarele urmăresc contactul dintre calcopirită și galenă, se observă prezența abundentă a covelinei, ce se găsește numai în cantitate redusă în sectoarele în care predomină galena. Este remarcabilă structura concentrică a ceruzitului în masa cristalelor de covelină, amintind depuneri ritmice. Șuvițele de ceruzit ating dimensiuni de 0,02—0,03 mm.

Cristalele de ceruzit prezintă aspecte diferite. Unele au habitus prismatic alungit și arată în zona axului o asociație caracterizată prin prezența pinacoizilor (010) și (100) precum și a prismelor (110) și (130). Pinacoidul (010) apare mai bine dezvoltat, cu strițiuni evidente, pinacoidul (100) foarte fin și cu reflexe slabe. Prisma (110) arată o dezvoltare apreciabilă față de prisma (130) care este foarte îngustă dînd totuși un reflex bun. La extremitățile cristalului se remarcă asociația bipiramidelor (111) și (112) cu prismele (021) și (041) acestea din urmă mai puțin dezvoltate.

Celelalte cristale prezintă habitus tabular după (010). În zona axului se remarcă pinacoidul (010) asociat cu prismele (130), (110) și (120). Bipiramidele (111), (134), (112) și prisma (021) completează asociația de forme.

Mineralizările cu sulfuri polimetalice de la Gemenea au fost urmărite pe o distanță de circa 5 km., într-o zonă cu direcția generală NV—SE în complexul sisturilor sericito-cloritoase. Zăcămintele sînt localizate la contactul cu o fâșie de cuarțite și roce porfirogene albe, care rămîn în culcușul zonei mineralizate.

Deși caracterul lor hidrotermal este net, ele se integrează probabil regional în complexul mineralizărilor piritose asociate cu sulfuri poli-

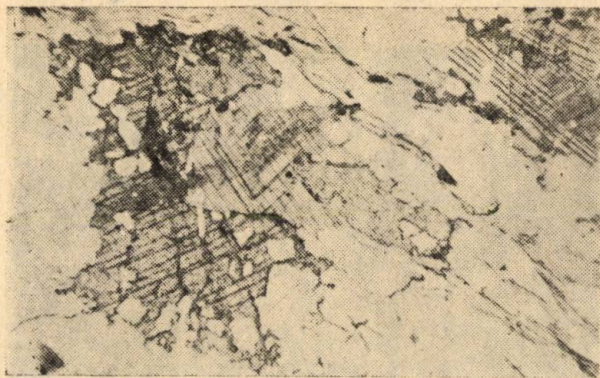


Fig. 1. Cristale romboedrice de sideroză.
secțiune subțire NII 80×

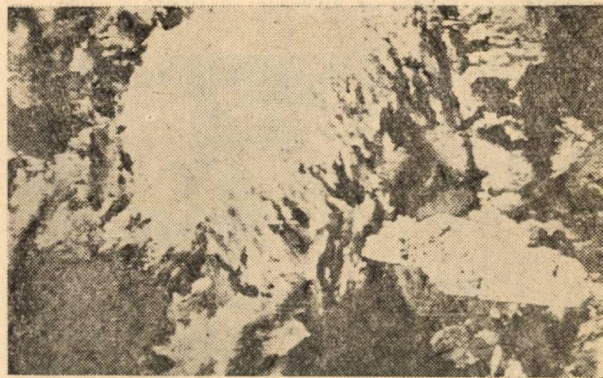


Fig. 2. Cristale de baritină înconjurat de o masă
de cristale de cuarț hidrotermal.
secțiune subțire N+88×

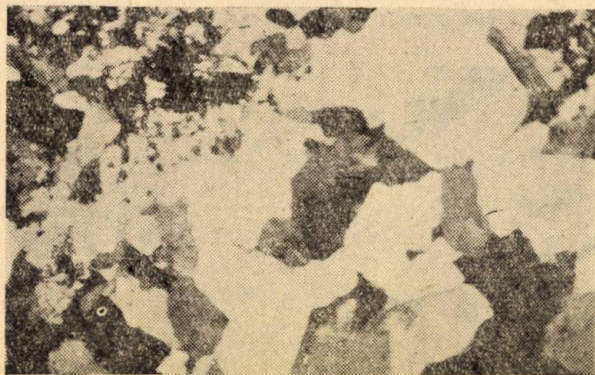


Fig. 3. Cristale de cuarț hidrotermal.
secțiune subțire N+88×



Fig. 4. Cristale de pirită corodate de calcopirită
și blendă: *a* = pirită, *b* = blendă, *c* = calcopirită.
secțiune lustruită LN 118×



Fig. 5. Tetraedrit corodat de galenă.
secțiune lustruită LN 118 ×

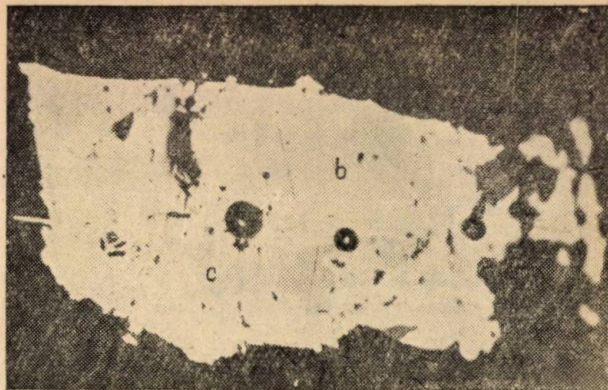


Fig. 6. Concreșteri tetraedrit și bournonit corodate
de galenă : a=galenă atacată cu HCl, b=tetraedrit,
c = bournonit.
secțiune lustruită LN 118 ×

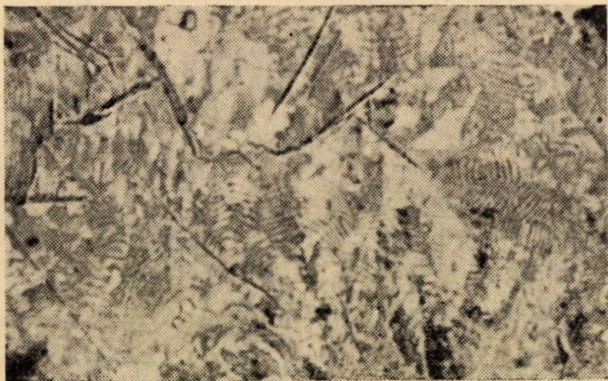


Fig. 7. Structura concentrică a ceruzitului în covelină
secțiune lustruită LN 210 ×

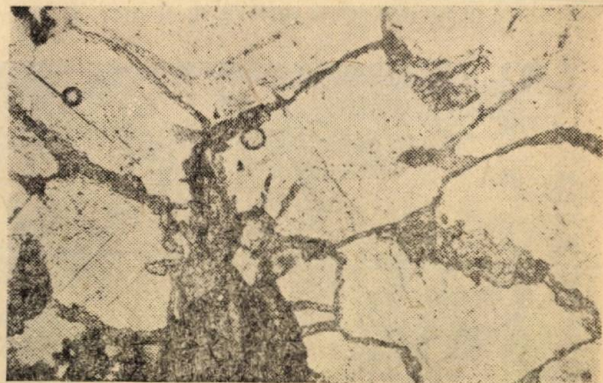


Fig. 8. Rețea de vinișoare de ceruzit în baritină.
secțiune subțire || 88 ×



Fig. 9. Infiltrații de auglezit printre granulele de baritină.

secțiune subțire N || 88 ×

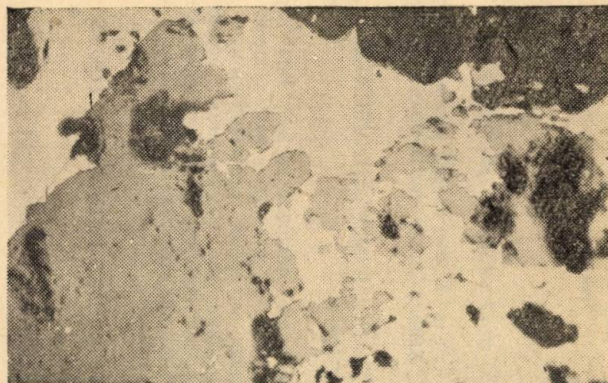


Fig. 10. Blendă cu incluziuni de calcopirită, corodată de galenă.

secțiune lustruită LN 118 ×

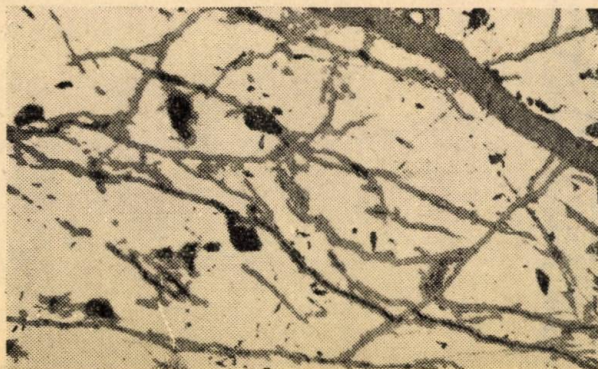


Fig. 11. Cristale de calcopirită străbătute de vinișoare de limonit cu zone centrale de malahit.

secțiune lustruită LN 118 ×

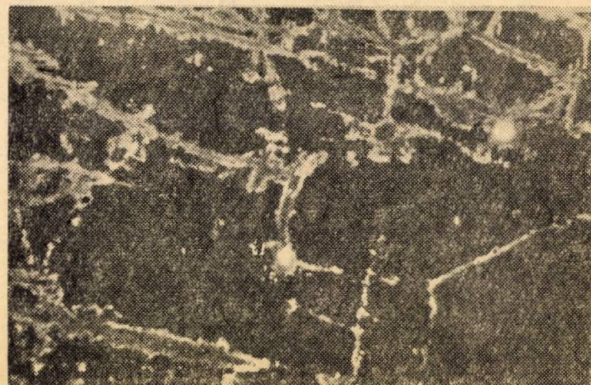


Fig. 12. Vinișoare de limonit în cristale de calcopirită

secțiune lustruită LN 118 ×

metalice care se cunosc în diferite puncte din zona mult mai largă dintre Fundul Moldovei și Broșteni.

Facultatea de geolog'ie—geografie
Laboratorul de mineralogie

BIBLIOGRAFIE

- Roșca Liviu, *Cercetări geologice în regiunea Slătioara—Gemenea* 1952, Arhiva de documentare a Comitetului Geologic.
Mircea Savul, Tr. Idriceanu și C. Drugescu, *Raport asupra prospecțiunilor de sulfuri, făcute în regiunea Gemenea 1953*, Arhiva Comitetului Geologic.

ФИЗИОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЗАЛЕЖЕЙ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СУЛЬФИДОВ В ЖЕМЕНЕ

Залежи в Жемене находятся в серицито-кlorитовых сланцах, между сланцов и порфиrogenовых пород. Это эпигенетическое образование, магматическое соединение которого не уверено, но при котором образовались во время метаморфизма.

В парагенезе входят следующие руды, в порядке их образования: пирит, миспикель, сфалерит, калькопирит, тетраэдрит, бурнонит, галенит. Находятся также кварц и барит. На поверхности находятся лимонит, азурит, церусит и англезит.

ÉTUDE PHISIOGRAPHIQUE DU GISEMENT À SULFURES POLIMETALLIQUES DE GEMENEA

Résumé

Le gisement de Gemenea est localisé dans le complexe des schistes sericito-chloriteux, juste au contact des schistes et des roches porphyrogènes. Il s'agit d'une formation épigenetique dont l'affiliation magmatique est incertaine et laquelle pourrait résulter des solutions secondaires nées pendant le métamorfisme. La paragénese comprend les minéraux suivants, dans l'ordre de leur formation: pyrite, mispickel, blende, calcopyrite, tétraédrite, bournonite, galène. Le quartz et la baritine sont fréquents. Dans les zones superficielles on a observé la présence de la limonite, l'azurite, le cerusite et l'anglesite.

OBSERVAȚII ASUPRA MINERALIZAȚIILOR CUPRIFERE DIN MASIVUL HIGHIȘ (Reg. Arad)

DAN GIUȘCĂ

În alcătuirea masivului Highiș intră o serie detritică cuprinzând filite, roce blastopsamitice și blastopsefitice, cu foarte rare intercalațiuni subțiri de calcare cristaline. Rocile eruptive și tufurile corespunzătoare metamorfozate, reprezentând un magmatism geosinclinal, joacă un rol deosebit de important, în deosebi în zona vestică. Curgerile bazaltice păstrează deseori megascopic aspectul eruptiv. De aceea, spre a le deosebi de magmatitele similare din alte regiuni, le vom include sub denumirea de metabazalte și metadolerite.

Activitatea magmatică a dus și la intruziunea a numeroase corpuri de roce cu caracter dioritic sau gabroid, ce formează corpuri mai largi sau mai mici, intruziuni și filoane în complexul metabazaltelor. Pătrunderea acestora este uneori foarte intimă, constatându-se pe întinderi mari injecția dioritică, sub forma unei rețele dense de filoane și vinișoare.

Orogeneza hercinică a fost însoțită și urmată de punerea în loc a masivelor de granite. În parte, între Păuliș și Milova, apar granite larg cristalizate, în genere cu o ușoară textură gneisică. Spre est se întâlnesc mase puternice de granite mărunț cristalizate. Mai ales spre nord, se urmărește o succesiune de corpuri mici arătând o mare varietate structurală.

Zona de contact a granitelor este marcată prin intense fenomene de cornificare a filitelor, metabazaltelor, tufurilor bazice și dioritelor. În zonele de contact se constată frecvent filoane concordante granitice și aplitice.

În întreaga regiune se cunosc manifestațiuni cuprifere, preponderent sub formă de filoane cuarțoase cu calcopirită. Așezarea lor în vecinătatea contactului sau chiar în masa corpului granitic, ne-a condus cu câțiva ani în urmă să le considerăm în totalitate legate de magmatismul granitic. Studiul de amănunt al acestor filoane a adus câteva elemente noi, care ne-au determinat să părăsim această concepție.

Primele eşantioane cu minerale de cobalt și apatit au fost observate de geologul V. B r a n a ; parte din materialul folosit în acest studiu a fost recoltat de geologul I. R o g o z. Cu această împrejurare le aduc mulțumiri pentru colaborare la rezolvarea acestor probleme.

Unul din filoanele examinate se găsește pe un afluent al văii Șoimușului, pîrîul Iliei. El are o direcțiune aproape est-vest și este în parte paralel cu limita nordică a masivului granitic ce se găsește la câțiva zeci de metri spre sud. Masivul ia contact cu un complex de tufuri bazice metamorfozate, intercalate în seria metabazaltelor.

Filonul este localizat în orizontul de tufuri și are un caracter lenticular foarte pronunțat. Atît rocele tufacee cît și filonul poartă pecetea metamorfismului termic suferit la contactul granitului. Astfel, numai în vecinătatea masivului biotitul bruniu apare larg dezvoltat iar parageneza biotit — albit — epidot — sfen corespunde rocilor de contact cele mai răspîndite în masivul Highiş.

Filonul este mărginit de o zonă de cîţiva decimetri de roce alburii — sisturi sericitoase — cîteodată cu ceva biotit cloritizat, care ar reprezenta sisturile hidrotermalizate ale acestui complex în vecinătatea sa.

Masa principală a filonului este alcătuită din cuarţ. În cea mai mare parte este vorba de un agregat mărunt cu structura poligonală, cu rare foiţe de sericit. Slabe variaţii în dimensiunile granulelor dau un desen caracterizat prin sectoare mai larg cristalizate, cu forme alungite sau capricioase. În masa acestui cuarţ recristalizat apar și ochiuri neregulate, largi, cu extincție puternic rulantă, brăzdate eventual de cuarţ cu structură poligonală. În alte părţi s-au întîlnit lentile largi de cuarţ hidrotermal, puternic fisurate și orientate în agregatul de cuarţ poligonal. Cuarţul hidrotermal se deosebește și prin numeroasele incluziuni lichide cu bule, care îi dau un aspect opalescent și care sînt absente în cuarţul recristalizat. În masa cuarţului sînt răspîndite granule de calcopirită, în măsură mai redusă de pirită, ajungînd în zonele mai bogat mineralizate să formeze fişii continue.

Sînt două aspecte ale acestei mineralizări asupra cărora este necesar să insistăm.

Apatitul se întîlnește frecvent în granule mărunte, răspîndite în masa cuarţului. În unele părţi ale filonului formează în zona mediană o fişie compactă de culoare cenuşiu-verzuie largă de 1—2 cm.

În secţiune se constată că agregatul de apatit este pe alocuri sfărîmat și în măsură redusă, în zonele marginale, apatitul este recristalizat împreună cu cuarţul. În sistemele de fisuraţiuni se infiltrează calcopirita; prin îndesirea vinişoarelor de calcopirită apatita mineralizată ia aspect microcresios. Este de remarcat că vinişoarele de calcopirită nu străbat zonele de cuarţ recristalizat ce se găsesc între granulele de apatit. Sideroza se asociază frecvent calcopiritei. Calcopirita arată fenomene de maclație polisintetică; se observă astfel un sistem de lamele largi, tăiat de un al doilea sistem de lamele fine, ce își schimbă orientarea în fiecare din lamele largi. Această structură rezultă neîndoielnic ca un efect de presiune.

Cu totul sporadic și exclusiv în zona extrem marginală a filonului, pe o porţiune ce nu depășește un centimetru, s-a întîlnit în strînsă asociație: glaucodot, cobaltină, bismut, galenă și calcopirită.

Glaucodotul formează cristale prismatice largi de cîţiva milimetri. Secţiuni bazale arată conture rombice. Se caracterizează prin efectele de anizotropie sensibil mai reduse decît la mispichel. Între nicoli încrucişați arată adesea un sistem de lamele polisintetice fine, distribuite ne-regulat.

Se asociază de regulă cu cobaltina care formează mai ales cristale cubice. Se observă cristale idiomorfe de cobaltină învelite de glaucodot, ceea ce pare să arate că acesta din urmă este mai tînăr. Față de glaucodot, cobaltina arată o capacitate de reflexe mai ridicată și o nuanță ușor roză. Cristalele mărunte sînt izotrope, cele mai largi slab anizotrope, prezentînd uneori lamele de macă.

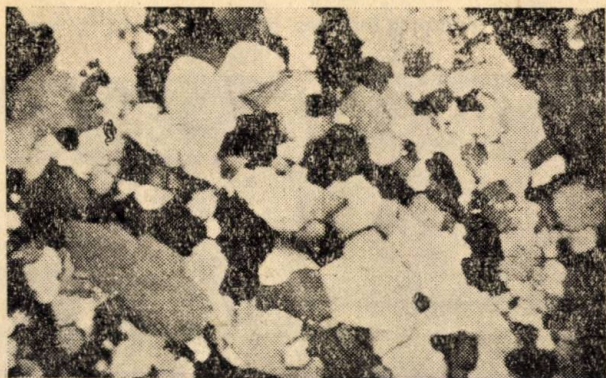


Fig. 1. Structura cristaloblastică a masei filoniene cuarțoase în aureola de contact a granitului. Nicoli încrucișați. 45 x.

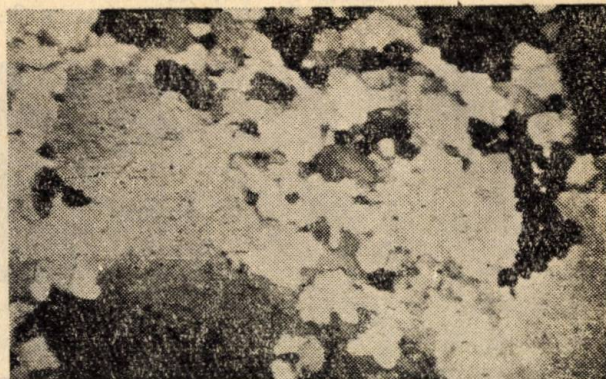


Fig. 2. Relicte de cuarț hidrotermal cu extincția puternic rulantă, în masa cuarțului cristaloblastic. Nicoli încrucișați. 45 x.



Fig. 3. Calcopirită (negru) depusă pe o rețea de fisurațiune a apatitului. Cuarțul recristalizat este mai tânăr deoarece intersectează vinișoare de calcopirită. Lumină naturală 45 x.



Fig. 4. Apatit străbătut de vinișoare de calcopirită și în parte recristalizat în masa cuarțului. Lumină naturală. 45 x.

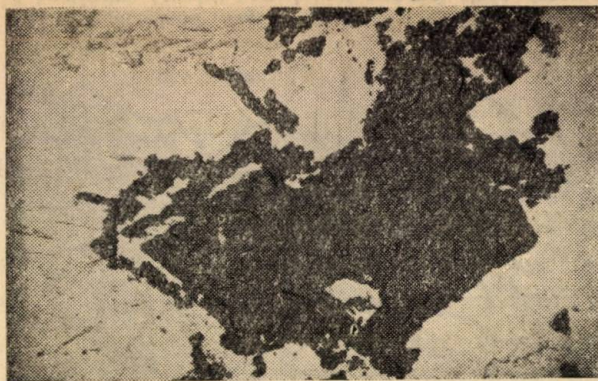


Fig. 5. Cristal idiomorf de glaucodot (negru) prins în cuarț. În dreapta jos lamele de sericit. Lumină naturală 45 x.

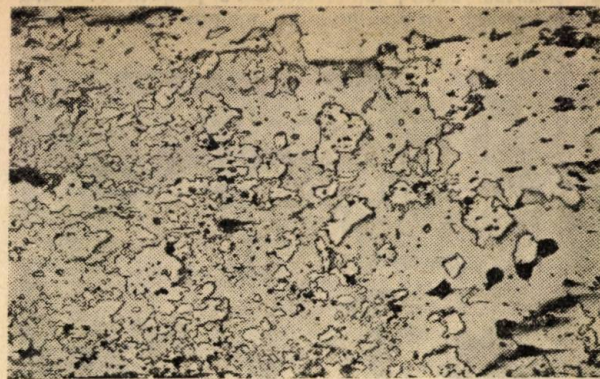


Fig. 6. Glaucodot și cobaltină înlocuite de calcopirită (cenușiu). 100 x.



Fig. 7. Resturi de galenă (cenușiu) în bismut. 100 x;

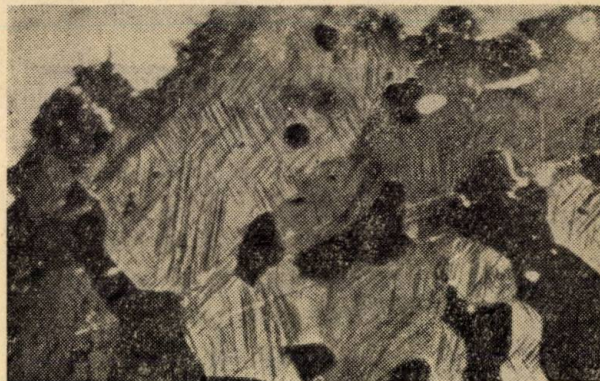


Fig. 8. Structura lamelară a bismutului (negru-galenă). Nicoli încrucișați. 100 x.

În masa acestor cristale se observă câteodată o rețea de vinișoare fine de bismut, asociat cu calcopirită și tenantit ce trec adesea în roiuri în parte cuneiforme.

Bismutul formează și cristale largi, ce arată structura internă caracteristică. El conține numeroase granule neregulate de galenă, care nu a fost observată decât în această împrejurare.

Calcopirita este ultimul mineral din această succesiune și este răspândită în toată masa filonului. Raporturile sale cu mineralele cobaltifere sînt evidențiate de o rețea de vinișoare urmărind adesea planele de clivaj și care trec în ciistale largi, cu numeroase resturi de glaucodot. În aceste plaje calcopirita conține sub formă de granule fine neregulate bismut, galenobismutină, galenă, tenantit și cubanit. Tenantitul formează granule sporadice neregulate iar cubanitul (izotrop) rare lamele fine.

Sînt și sectoare mai largi în care galena, galenobismutina și bismutul formează asociații strînse, vădind o parageneză caracteristică unui anumit moment în procesul de mineralizare, fără ca materialul de observație să permită în acest caz stabilirea unei ordini de formare.

Mai frecventă decât această asociație complexă este prezența glaucodotului ca impregnație, în cristale de 0,5—2 mm, în masa șisturilor sau diseminat în cuarțul filonian.

În concluzia acestor observațiuni se poate afirma că mineralizația este anterioară punerii în loc a masivelor granitice. Afiliația filoanelor apare cu complexul de roce bazice, în care sînt găzduite. Este posibil ca ele să fie legate de metadioritele care au închis ciclul magmatismului ofiolitic.

Localizarea lor ar fi datorită permeabilității intercalațiunilor tufacee sau șisturilor în care se găsesc. Dezvoltare mai largă au aceste filoane în intercalațiunile asociate metabazaltelor și metadoleritelor. Rocile filitice au fost mult mai puțin favorabile concentrațiunilor metalifere, soluțiunile dispersîndu-se pe numeroasele căi de circulație, marcate de șistuoșitate.

Caracterul mineralizației este probabil hipotermal pînă la mezo-termal. Parageneza s-ar înrudi formațiunei cuprifere cloritice, în care se semnalează frecvent prezența mineralelor cobaltifere și a bismutului.

Laboratorul de miniera'ogie
Fac. de geologie geografice

BIBLIOGRAFIE

- Loczy L., Geologische Ausflüge in Hegyes Drocsageb. Föld. Közl. 1876. pag. 85.
Loczy L., Die Mineral fundorte d. Hegyes Drocsageb. Föld. Közl. 1876, pag. 275—286.
D. Giușcă, Raport asupra cercetărilor geologice în masivele Vlădeasa și Highiş, 1949, Arhiva Comitetului Geologic.
D. Giușcă, Raport preliminar asupra zăcămintelor metalifere din regiunea Munților Highiş 1948, Arhiva Comitetului Geologic.
D. Giușcă, Raport de activitate în campania de lucru 1948. Poiana Ruscă, Masivul Vlădeasa și Highiş. 1948. Arhiva Comitetului Geologic.

ЗАМЕЧАНИЯ В СВЯЗИ С МЕДНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИЕЙ В ГОРАХ ХИГИШ (ОБЛАСТИ АРАД)

В метаморфозанных туфах присоединенных к комплексу metabazaltov и метадолеритов в горах Хигиш, находятся кварцевые жилы с пиритой и калькопиритой. Для них характерен анатит с местным присутствием глаукодота кобальтико, бисмута, галенита, тенантита и кубанита.

Минерализация более древняя чем соседные граниты, и связана генетически с метагброуями которая принадлежит офиолитическому комплексу.

OBSERVATIONS SUR LA MINÉRALISATION CUPRIFÈRE DES MONTS HIGHÎȘ (REGION ARAD)

Dans les tufs métamorphisés, associés au complexe des metabasaltes et metadolerites des Monts Highîș, on trouve des filons quartzeux à calcopyrite et pyrite, dont la paragenèse est caractérisée par la présence fréquente de l'apatite ainsi que par l'apparition locale d'une association intime du glaucodote, de la cobaltine, du bismuth, de la galène, de la tenantite et de la cubanite.

La minéralisation est antérieure à la mise en place des granite et se trouve liée génétiquement aux intrusions de metagabros appartenant au complexe ophiolitique.

CONTRIBUȚIUNI LA CUNOAȘTEREA GEOLOGIEI BAZINULUI OAAȘ

AL. SAGATOVICI

În lucrarea de față prezentăm datele preliminare ale cercetărilor întreprinse în partea de Nord a Bazinului Oaș, în împrejurimile satelor Călinești, Tîrșolț și Orașul Nou :

La alcătuirea geologică a regiunii, iau parte depozite sedimentare, de vîrstă sarmațiană, panoniană, cuaternară și roci efusive, ce aparțin Eruptivului nou.

Întrucît studiul detaliat al regiunii face obiectul disertației de aspirantură, ne rezumăm în această notă să discutăm posibilitatea prezenței Meoțianului, a erupțiilor de dacite și perlite. precum și vîrsta erupțiilor.

Meoțianul

Trebuie să menționăm dela început că Meoțianul n-a fost separat, pînă în prezent, în Bazinul Oaș. Din cauza aspectului petrografic uniform și rarității fosilelor caracteristice, depozitele pliocene din Depresiunea Panonică, precum și bazinele post-tectonice legate de aceasta, au fost separate sub denumirea de „Panonian”, noțiune propusă de L ö r a n t h e y și folosită pentru prima dată în literatură de R o t h Telegd în anul 1879. P. R o z l o z s n i k, în jurul anului 1908, citează o faună ponțiană, în nordul Bazinului Oaș, pe Valea Mateiasa Mare. Prof. Mircea Păucă, studiind regiunea menționată între anii 1949 și 1950, atribuie acestor depozite, după aspectul lor petrografic, o vîrstă ponțiană și daciană.

În anul 1954, în sectorul pe care l-am cercetat am găsit în depozitele pliocene o faună meoțiană și alta ponțiană. Deoarece componența Ponțianului este cunoscută, în lucrarea de față mă voi referi numai la depozitele probabil meoțiene.

Meoțianul fosilifer aflorează în partea de nord-vest a com. Călinești, pe Valea Gruului, iar în săpături a fost găsit în sătul Aliceni (situat în partea de nord-est a Comunei Călinești). Pe Valea Gruului, afluent al P. Tur, în punctul de întretăiere a Văii cu drumul ce vine din dealul Cioncaș, aflorează marne albastrii, fine, cu o intercalație de lignit. Marnele conțin o faună din care s-au putut determina următoarele forme :

Psilunio subreccurus — Teiss.

Congerina panticapea panticapea Andr.

Congerina sp.

Hyriopsis sp.

Hydrobia sp.

Psilunio conf. *subatavus* Teiss.

Pe baza asociației de faună arătată mai sus, am atribuit Meoțianului marnele din punctul menționat pe Valea Gruului.

Marne asemănătoare din punct de vedere litologic, am întâlnit și pe Valea Mare, dar paleontologic prezintă o faună care nu este, strict, specifică Meoțianului :

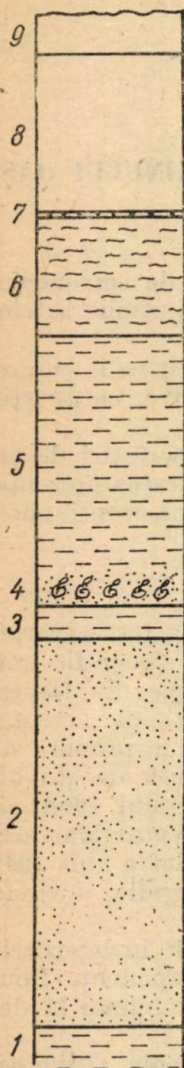


Fig. 1

1. Marne verzui-albastrii fine, 2. Nisipuri, 3. Marne albastrii fine cu Psilunio subrecurvus Teiss și Unio sp., 4. Falună cu Dreissene, Neritine, Congerii Melanopside, Cardiacee., 5. Marne compacte cenușii negricioase cu Cardiacee., 6. Marne albastrii moi., 7. Tuf vulcanic de culoare albă., 8. Lehm., 9. Sol.

Unio cubranovici Brus.

Viviparus conf. *moldavicus* Wenz.

Brotia Vásárhelyi — Hantk.

Unio sp.

Meoțianul a mai fost întâlnit cu ocazia săpării unei fântini în satul Aliceni. Din cele relatate de proprietarul fântinii și din observarea materialului scos din fântină, am putut reconstitui următoarea coloană stratigrafică.

Din această succesiune, pe baza datelor paleontologice, reiese existența Pontianului. și probabil a Meoțianului

Meoțianul este reprezentat prin nisipuri slab micacee de culoare albă și prin marne albastrii cu *Psilunio subrecurvus* Teiss. Ca poziție stratigrafică acestea se găsesc sub depozitele pontiene reprezentate în bază prin orizontul reper constituit din faluna cu *Melanopside*, *Congerii*, *Cardiacee*, urmat de marne compacte cenușii cu *Ostracode* netede și *Cardiacee* pontiene.

Dacitele și perlitele

Până în prezent erau cunoscute în Bazinul Oașului curgeri de lave andezitice și piroclastitele respective.

În urma cercetărilor întreprinse în anii 1953 și 1954 am separat și erupțiuni mai acide, reprezentate prin dacite și sticle vulcanice care, prin caracterele lor se încadrează în perlite.

Dacitele de Bîrloagele se dezvoltă în Dealul Bîrloagele (denumit pe hartă Bîrlești), situat în partea de sud-est a Com. Cămirzana. Ele au o culoare albicioasă și sînt constituite din fenocristale de cuarț, feldspați plagioclazi și minerale melanocrate printre care hornblendă și biotit. Asupra acestor dacite se va reveni în altă lucrare realizată în colaborare cu conf. I. Popescu.

Perlitele aflorăază pe versantul nordic al Dealului Negru, pe teritoriul comunei Orașul Nou.

Perlitele prezintă o culoare cenușie, cenușie verzuie, roșcată, luciu gras-sticios; desfacerea perlitică. Structura lor este sticloasă iar textura fluidală. Ele se dezvoltă în două puncte situate de o parte și de alta a unui pîrîu care izvorăște din Dealul Negru fiind intercalate în tufuri vulcanice.

Vîrsta erupţiunilor

În ceea ce priveşte vîrsta erupţiunilor H. Böckh şi I. Vitalis sînt de părere că ele au avut loc în Tortonian şi în Sarmaţian.

Prof. M. Paucă consideră că erupţiunile din această regiune au început din Tortonian, au continuat în Sarmaţian şi în perioada de eroziune antepontiană.¹⁾

A. — Rezultatele cercetărilor pe care le-am efectuat mă îndreptăţesc să consider erupţiunile de andezite din regiunea cercetată, de vîrstă sarmaţiană,² şi panoniană.

În sprijinul acestei afirmaţii aducem următoarele argumente :

1. — Prezenţa intercalaţiilor de tufuri şi aglomerate andezitice în depozitele de vîrstă panoniană şi sarmaţiană.

Deoarece vîrsta sarmaţiană a erupţiunilor a fost admisă şi de autorii citaţi mai sus, nu voi arăta decît punctele unde tufurile vulcanice sînt intercalate în depozitele panoniene. Acest lucru este evident pe Valea Cioara din satul Tîrşolt, unde tufurile andezitice sînt intercalate între marne cenuşii cu Unio, Planorbis, Dreissena şi Melania, forme de vîrstă panoniană. Acelaş lucru se observă pe Valea Gruului, Valea Mare şi Valea Făgetului din Comuna Călineşti.

2. Anumite curgeri de lavă andezitică au provocat un uşor metamorfism al marneilor panoniene ; acest fenomen poate fi observat pe Valea Gruului.

B. — Erupţiunile de dacite le consider postpontiene.

1. — Dacitele de Bîrloagele sînt de vîrstă postpontiană, deoarece au metamorfozat la contactul lor marnele pontiene cu Cardiacee şi Congerii din Valea Moneasca, precum şi marnele pontiene din versantul sudic al Dealului Bîrloagele şi marnele din cursul superior al văii Şipotelor cu microfaună pliocenă : Ostracoda sp., Leptocythere labiata, Candona.

Tufurile dacitice corespunzătoare lor, avînd aceeaş compoziţie mineralogică sînt intercalate în marnele panoniene, care aflurează în partea de nord-vest a Comunei Călineşti.

2. — Andezitele cuarţifere de Ursoi sînt de vîrstă postpontiană. Ele au metamorfozat la contactul lor marnele pliocene cu Ostracode din versantul estic al Dealului Ursoi. Pe baza analizelor micropaleontologice nu s-a putut preciza cărui etaj al Pliocenului aparţin marnele metamorfozate. Cred însă, că sînt de vîrstă pontiană prin asemănarea lor petrografică cu marnele pontiene din profilul dela fîntîna din Satul Aliceni.

Concluzii

1. — Din cele expuse reiese că în Basinelul Oaşului este posibilă existenţa Meotianului.

2. — De asemenea s-a constatat în masa rocilor efuzive prezenţa separaţiunilor mai acide, reprezentate prin Dacitele de Bîrloagele şi sticle vulcanice (perlite).

¹⁾ Prof. Paucă presupune existenţa unei perioade continentale care a durat din Sarmaţianul superior pînă la începutul Pontianului.

²⁾ Este posibil ca erupţiunile, în regiune, să fi început din Tortonian, dar nu există argumente care să demonstreze acest lucru.

3. — Pe baza argumentelor de mai sus am ajuns la concluzia, că în Bazinul Oaşului erupţiunile nu sînt numai de vîrstă tortoniană şi sarmatiană cum considerau autorii menţionaţi, ci şi de vîrstă panoniană.

Facultatea de geologie geografie
Cătedra de geologie.

BIBLIOGRAFIE

1. Papp K. *A magyar biradalom vaserz kőszenkészlete*. Budapest 1915.
2. Paucă M. *Cercetări geologice în Bazinele din nord-vestul Ardealului* (Campania 1949) D.d.S. Com. Geol. Vol. XXXVII (1949—1950) Bucureşti 1953.
3. Paucă M. *Cercetări geologice în bazinele din nord-vestul Ardealului* (Campania 1950) D.d.S. Com. Geol. Vol. XXXVIII.
4. Paucă M., *Neogenul din bazinele externe ale Munţilor Apuseni*. Anuarul Com. Geol. Vol. XXVIII.
5. Sagatovici Al., *Răport geologic asupra regiunii Tîrşoş—Baia Mare*. 1953.
6. Sagatovici Al., *Raport geologic asupra Bazinului Oaş, împrejurimile Com. Călineşti*. 1954.
7. Szentes Fr., *The tectonik of the Carpathian Salt Formations*. Jahresb. d. ung. geol. A. über das Jahr 1943. Vol. II. Budapest 1950.
8. Vitalis I., *Magyarország Szenelőfordulásai Sopron* 1939.

К ВОПРОСУ ОБ ИЗУЧЕНИИ ГЕОЛОГИИ БАСЕЙНА ОАШ

В этой работе отмечается наличие Мэота в северной части бассейна Оаш.

Мэот представлен чередованием песков и тонкозернистых мергелей голубоватого цвета с сообществом фауны характерным для этого яруса; среди этих форм подчеркивается наличие вида *Psilunio subrecurvus* Teiss.

В толще изверженных пород было установлено также наличие более кислых выделений представленных дацитами, так-называемыми дацитами „de Birloage” и перлитами.

Что касается возраста изверженных пород, на основании включений вулканических туфов и отношения между изверженными и осадочными породами, доказывает что их возраст не только тортонский и сарматский, но и панонский.

CONTRIBUTION À LA CONNAISSANCE DE LA GÉOLOGIE DU BASIN OĂŞ

Résumé

Dans cette note, on signale la possibilité de la présence du Méotien dans le nord du bassin Oăş. Le Méotien est représenté par l'alternance des marnes bleues et des sables avec une association faunistique caractéristique pour cet étage; parmi ces formes nous soulignons la présence du *Psilunio subrecurvus* Teiss.

On constate aussi, dans la masse des roches effusives la présence des séparations plus acides représentées par les dacites „De Birloagele” et, par les perlites.

En ce qui concerne l'âge des éruptions, on démontre qu'elle correspond, non seulement au Tortonien et Sarmatien, mais aussi au Pannonien.

CONTRIBUȚII LA STRATIGRAFIA DEPOZITELOR CUATERNARE DIN CÎMPIA ROMÎNĂ

P. V. COTET și E. C. PRISNEA

I. Profilul de la I. C. Frimu (Obilești) — valea Mostiștei

În ultimii ani în cuprinsul Cîmpiei Romîne s-au efectuat o serie de noi cercetări în domeniul geologiei cuaternarului și geografiei, obținîndu-se rezultate interesante.

Ne vom opri în cele ce urmează asupra celor geologice, căutînd ca pe marginea lor să aducem cîteva contribuții care vor duce la o clarificare mai bună în legătură cu fixarea complexelor stratigrafice cuaternare.

Din acest punct de vedere trebuie să relevăm în mod special rezultatele obținute de E. L i t e a n u [1, 2] care pe baza analizei a numeroase profile geologice și foraje a reluat întregul complex de probleme geologice care s-au pus pînă în prezent în Cîmpia Romînă. Acesta a încercat o largă orizontare a depozitelor cuaternare, aducînd contribuții importante. Cercetările întreprinse de noi în cîteva *puncte cheie* din Cîmpia Romînă ne-au dus la obținerea unor serii de date care merită a fi cunoscute. În nota de față ne limităm numai la un singur profil geologic și anume la cel de la localitatea I. C. Frimu (Obilești), situată pe malul lacului, la vest de pescărie. Acest profil a fost descris de E. L i t e a n u sub denumirea de *bancul gros de nisipuri* (nisipurile de Mostiștea) căruia îi acordă o valoare stratigrafică precisă, datîndu-l ca *pleistocen superior*, pe baza resturilor fosile găsite aci: *Unio sp.*, *Sphaerium rivicula* Leah., *Valvata piscinalis* Müll., *Planorbis (Tropodiscus) umbilicatus* Müll., *Planorbis planorbis* Linne, *Pisidium amnicum* Müll., și *Bythinia gracilis* Sand.

Cele două orizonturi descrise de E. L i t e a n u sînt: *orizontul inferior*, format din nisipuri, gros de 16 m., în parte fosilifer și *orizontul superior*, loessoid.

Întreaga deschidere se poate urmări pe lungime de cca. 100—200 m iar înălțimea ei este de 15—20 m.

O analiză mai atentă a acestui profil ne-a dus la stabilirea a trei orizonturi distincte și anume:

— *Orizontul inferior*, marnos cu numeroase concrețiuni calcaroase, gros de 2—3 m.

— *Orizontul nisipos*, gros de 8—10 m, fosilifer și

— *Orizontul superior*, nisipo-argilos, fosilifer și care în partea de sus are chiar un aspect loessoid (fig. 1).

În legătură cu dezvoltarea spre sud a acestor orizonturi trebuie să precizăm că la Odaia Vlădichii și la Coconi, orizontul nisipos dispăre, iar

depozitele loessoide care se îngroașe stau direct pe orizontul inferior, marnos. În cuprinsul acestor din urmă apar mici intercalații de nisipuri. Aceste schimbări ne-au dus la concluzia că pe Mostiștea este vorba de un

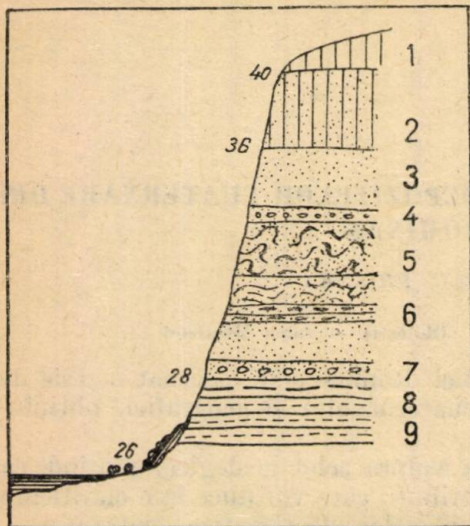


Fig. 1. Profilul geologic de la I. C. Frimu (Obilești) pe malul drept al lacului Mostiștea

(1 = loess; 2 = loess nisipos; 3 = nisipuri vinete fosilifere; 4 = pietrișuri mici formate din concrețiuni calcaroase; 5 = nisipuri argiloase fosilifere cu mici ondulații; 6 = nisipuri galbene fine cu urme feruginoase și intercalații subțiri de gresii; 7 = nisipuri cu pietrișuri mici formate din concrețiuni calcaroase; 8 = argilă nisipoasă roșcată; 9 = marnă calcaroasă vinătă).

a) *Intercalațiile subțiri* (10—15 cm) de pietrișuri, formate din gresii, *primul*, situat deasupra orizontului marnos, *al doilea*, sub nisipurile vinete superioare și *al treilea*, la mijloc și care are un aspect de orizont gresificat.

b) *O serie de mici ondulații*, un fel de micro-tectonică falsă care apare în orizontul nisipos fosilifer și care au aspectul unor plicațiuni.

Prezența pietrișurilor de gresii, foarte turtite are un caracter local. Ele indică depuneri litorale rezultate din erodarea unor orizonturi mai vechi (probabil cuaternare sau levantine) din apropierea țărmului. Micile ondulații din orizontul de nisipuri reprezintă plicațiuni formate ca efect a mișcărilor de deformare în timpul fazelor reci de îngheț și degheț a păturii de suprafață. Ele au deci un caracter periglaciuar și sînt rezultate ale acțiunii înghețului care cuprindea această regiune de cîmpie în epoca Riss.

Din analiza profilului de la loc. I. C. Frimu și mai ales din datarea orizontului de nisipuri ca pleistocen mediu (Mindel-Riss) rezultă o mai bună clarificare a vîrstei depozitelor loessoide, adică începînd din Riss. Vîrsta holocenă pe care E. Liteanu (2) o atribuie acestora nu credem că este justă. Intercalațiile de soluri fosile, dintre care două cu valoare stratigrafică mai precisă și mai ales polietajarea întregului complex de depozite loessoide vin să confirme în bună parte cele semnalate încă din 1938 de către C. Brătescu [3].

singur complex de depozite lacustre (complexul de Mostiștea) care prezintă treceri laterale de faciesuri.

Concluzia noastră se bazează pe resturile de moluște găsite în complexul de Mostiștea (orizontul nisipos) și determinate de prof. A. I. Grosu, căruiua îi exprimăm pe această cale toate mulțumirile noastre. Iată formele găsite aici: *Unio* sp., *Sphaerium riviculum*, Leach, *Corbicula fluminalis* Müll., *Galba truncatula* Müll., *Valvata piscinalis* Müll etc.

Prezența formei de *Corbicula fluminalis*, găsită de noi în orizontul nisipos, indică prezența *cuaternarului mediu* (Mindel-Riss). Mai sus aceasta nu trece.

Acest fapt ne îndreptățește să socotim că cele două orizonturi marnos și nisipos, formează un singur complex stratigrafic (complexul de Mostiștea). În legătură cu litologia depozitelor nisipoase ținem să relevăm două lucruri:

Problema schimbărilor climatice în perioada cuaternară își găsește justificare în raporturile lor cu complexe loessoide, ca și în prezența slabelor undulări din depozitele fluvio-lacustre ale complexului de Măștiștea și care au un caracter periglaciар.

Pentru precizarea și mai adîncă a acestor probleme de paleoclimă se impune ca pe întreg teritoriul Cîmpiei Romîne să se efectueze cercetări sistematice, cartîndu-se amănunțit depozitele loessoide.

Aceasta cu atît mai mult, cu cît sînt necesare importante concluzii de ordin paleogeografic pentru lămurirea problemelor de geomorfologie.

Este credem timpul ca această problemă să formeze obiectul de discuție al unui colectiv de specialiști pentru organizarea unor cercetări complexe a depozitelor cuaternare de pe întregul teritoriu al țării. Aceasta cu atît mai mult, cu cît pînă în prezent nu există o hartă a depozitelor cuaternare și în plus, rezultatele acestor cercetări trebuie să fie puse în legătură cu cele obținute în țările vecine.

În plus, trebuie să ajungă la o concluzie unitară în legătură cu oscilațiile nivelului de bază al Dunării și a raportului ei cu schimbările apelor M. Negre. Rezolvarea acestei probleme este de cea mai mare importanță pentru caracterizarea etapei cuaternare din evoluția reliefului țării noastre.

Catedra de geografie fizică
Fac. de geologie-geografie

BIBLIOGRAFIE

1. E. Liteanu, *Geologia zonei orașului București*. Inst. Geol. Rom. Studii Tehnice și Economice, Seria E. Nr. 1 (Hidrogeologie). București, 1952.
2. E. Liteanu, *Geologia finului de cîmpie din bazinul inferior al Argeșului și a teraselor Dunării*. Comitetul Geologic, Studii Tehnice și Economice. Seria E Nr. 2 (Hidrogeologie), Buc. 1953.
3. C. Brătescu, *Morfologia Cadrilaterului*. Extras din vol. festiv al revistei An. Dobrogei An. XIX, 1938, Cernăuți.

КОНТРИБУЦИИ К СТРАТИГРАФИИ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ В РУМЫНСКИХ РАВНИНАХ

Авторы рассматривают геологический разрез в местности И. Кифриму-Обилешти (Румынская Равнина) где они различают:

- нижний горизонт, мерчелистый, мощностью в 2—3 м;
- средний песчаный горизонт, мощностью в 8—10 м. с окаменелостями;
- верхний глинисто-песчаный горизонт, с окаменелостями, который становится лессовидным к верхней части.

На основании охарактеризованных окаменелостей: *Unio* sp., *Sphærium riviculum* LEACH *Corbicula fluminalis* MULL; *Galba truncatula* MULL; *Valvata piscinalis* MULL; *Helicella striata* MULL; авторы делают вывод что м. И. К. Фриму имеется лишь один стратиграфический речно-озерный комплекс миндель-риссково возраста (комплекс Мостишта) и не верхне-плейстоценового возраста как было указано, Е. Литяну.

Лессовидные отложения этого участка равнины, залегающие сверх речно-озерных относятся к риссу.

Авторы отмечают также здесь слабые волнистости в среднем песчаном горизонте, как бы слабый результат палеоклиматических изменений.

CONTRIBUTIONS A LA STRATIGRAPHIE DU DÉPÔTS QUATÉRNAIRES DE LA PLAINE ROUMAINE

Les auteurs analysent le profil géologique de la localité de I.C. Frimu-Obilești (paine du bas Danube out plaine roumaine) et y distinguent :

- un horizon inférieur, marneux, épais de 2—3 m;
- un horizon moyen, sablonneux, épais de 8—10 m. fossilifère;

— un horizon supérieur argilo-sablonneux, fossilifère, qui devient lössoïde vers la partie supérieure.

Ayant pour la base les fossiles déjà déterminés : *Unio sp.* ; *Sphaerium riviculum* LEACH ; *Corbicula fluminalis* MULL ; *Valvata piscinalis* MULL les auteurs considèrent qu'il s'y agit d'un seul complexe stratigraphique fluvio-lacustre d'âge Mindel-Riss (le complexe de Mostištea) et non pas de pléistocène supérieur, comme l'affirme E. Liteanu).

Les dépôts lössoïdes de cette portion de plaine, qui gisent sur ceux fluvio-lacustres, sont d'âge Riss.

Les auteurs y relèvent aussi les faibles ondulations dans l'horizon moyen de sable, qui semble être le résultat-faible d'ailleurs — des changements paléo-climatiques.

O METODĂ DE CONSTRUIRE DERIVATĂ A PROIECȚIILOR AZIMUTALE PENTRU HĂRȚILE GEOGRAFICE

VICTOR DUMITRESCU

Proiecțiile cartografice sînt baza hărții, scheletul lucrat la o anumită scară, pe care se trec prin anumite semne convenționale, elementele pe care voim să le reprezentăm pe harta noastră, (țărături, ape, relief, localități, căi de comunicație, diferite izolinii, diferite areale, etc.), după specificul hărții.

Proiecția este rețeaua de meridiane și paralele, care redă în harta plană meridianele și paralelele corespunzătoare de pe glob. Deoarece suprafața rotundă a globului nu este desfășurabilă în plan, acest lucru se realizează prin anumite procedee de proiectare a acestei suprafețe rotunde pe o suprafață desfășurabilă în plan, sau direct pe plan. Această proiectare nu se poate face fără deformări de unghiuri, suprafețe, sau distanțe, așa încît orice hartă are acest defect inițial, de a reda deformat imaginea pămîntului sau a unei porțiuni din suprafața sa.

Aceste deformări pot fi cu precizie calculate de cartografia matematică pentru oricare punct al hărții.

Singura imagine fără deformări a pămîntului este globul geografic, care însă are dezavantajul că nu poate fi construit la scări suficient de mari și amănunțite, se pretează cu greutate la măsurători și e greu de transportat.

Principalele tipuri de proiecții sînt : proiecțiile cilindrice, conice și azimutale, numite așa după felul suprafeței pe care se proiectează globul.

În proiecțiile azimutale de care ne ocupăm acum, suprafața globului, micșorat proporțional cu scara, se proiectează pe o suprafață plană, care poate fi tangentă în pol, pe ecuator, sau pe un punct dintre ecuator și pol. Obținem astfel, de obicei reprezentări ale unei singure emisfere, în variantele polare, ecuatoriale, sau oblice. Considerăm variantele polare și ecuatoriale drept cazuri particulare ale proiecțiilor azimutale oblice, sau cum se mai cheamă orizontale.

Înainte de a trece la arătarea proprietăților principalelor proiecții azimutale, să precizăm cîteva noțiuni indispensabile înțelegerii celor ce urmează :

a — Numim punct central al hărții, sau polul hărții, punctul în care se face atingerea planului proiecției cu globul, în cazul proiecțiilor tangente, sau centrul cercului de intersecție, în cazul proiecțiilor secante. Notăm acest punct cu Z (de la zenit, capătul verticalei locului)

În primul caz, în acest punct toate deformațiile sînt nule, dar în ambele cazuri azimutele apar aci nedeformate, ceea ce a făcut ca aceste proiecții să se cheme azimutale sau zenitale.

b — Verticala locului sau normala la plan în punctul de tangență este raza globului micșorat la scara principală, (deci considerat sferic) adică dreapta *ZC*.

c — Cercul mare-limită al emisferei cu centrul în punctul de tangență e determinat de intersecția unui plan paralel la planul de proiecție cu globul, la distanța *R*, adică trecînd prin centrul globului.

d — Cercurile orizontale (sau almucantarate) sînt cercurile mici determinate de intersecția sferei cu plane paralele cu planul proiecției la distanțe mai mici ca *R*. Centrii acestor cercuri se vor găsi bine înțeles pe verticala locului. Pe glob cercurile orizontale se pot lua echidistante între ele. Se cheamă orizontale fiindcă ne arată extinderea presupusă a orizontului, cu cît ne ridicăm mai sus pe verticala locului, deasupra suprafeței globului.

e — Cercurile principale sînt cercuri mari de pe glob rezultate din intersecția globului cu plane ce trec prin centrul globului și prin punctul central al hărții. Aceste plane verticale se intersectează între ele pe verticala locului *ZC* formînd unghiuri diedre.

f — Azimutul este unghiul dintre direcția nordului geografic și direcția punctului oarecare *A*. Se măsoară în grade sexagesimale, în sensul acelor ceasornicului. — Este unghiul diedru al planurilor respective, nedeformat pe proiecții, deoarece planul proiecției e perpendicular pe aceste plane.

g — Distanța zenitală este arcul măsurat dealungul unui cerc principal, de la punctul central al hărții pînă la punctul ce urmează a fi proiectat (*ZA*). Unghiul său corespunzător la centrul globului îl notăm cu δ .

h — Proiecția distanței zenitale (sau transformata) — noțiune distinctă de precedentă — variabilă după poziția punctului de proiecție, e dreapta din planul proiecției, corespunzătoare distanței zenitale respective, cu care se găsește pe același plan vertical. E raza cercului orizontal (ρ) așa cum trebuie să apară aceasta în planul proiecției.

i — În fine, oblicitatea nu este altceva decît unghiul făcut de verticala locului punctului central cu planul ecuatorial (adică latitudinea punctului $Z = \varphi_z$) care mai poate fi definită și ca unghiul dintre axa polilor și, planul proiecției (înclinarea globului).

Toate aceste elemente de mai sus sînt considerate pentru cazul general al proiecțiilor orizontale (oblice). Ele devin în cazul proiecțiilor polare :

<i>a</i>) Punctul central (<i>Z</i>)	→	Polul globului
<i>b</i>) Verticala locului (<i>ZC</i>)	→	Raza polară
<i>c</i>) Cercul limită	→	Ecuatorul
<i>d</i>) Cercurile orizontale	→	Paralelele
<i>e</i>) Cercurile principale	→	Meridianele
<i>f</i>) Azimutele (α)	→	Diferența de longitudine față de 0°
<i>g</i>) Distanțele zenitale (δ)	→	Colatitudini ($90^\circ - \varphi$)
<i>h</i>) Proiecțiile distanțelor zenitale (ρ)	→	Distanțe polare pe proiecție
<i>i</i>) Oblicitatea $0^\circ < \varphi_z < 90^\circ$	→	$\varphi_z = 90^\circ$

Avem deaface deci — cum spuneam — în proiecțiile azimutale cu o suprafață plană de proiecție, cu un glob redus la scară, care pentru hărțile geografice poate fi considerat sferic fără teamă de inexactități, deoarece

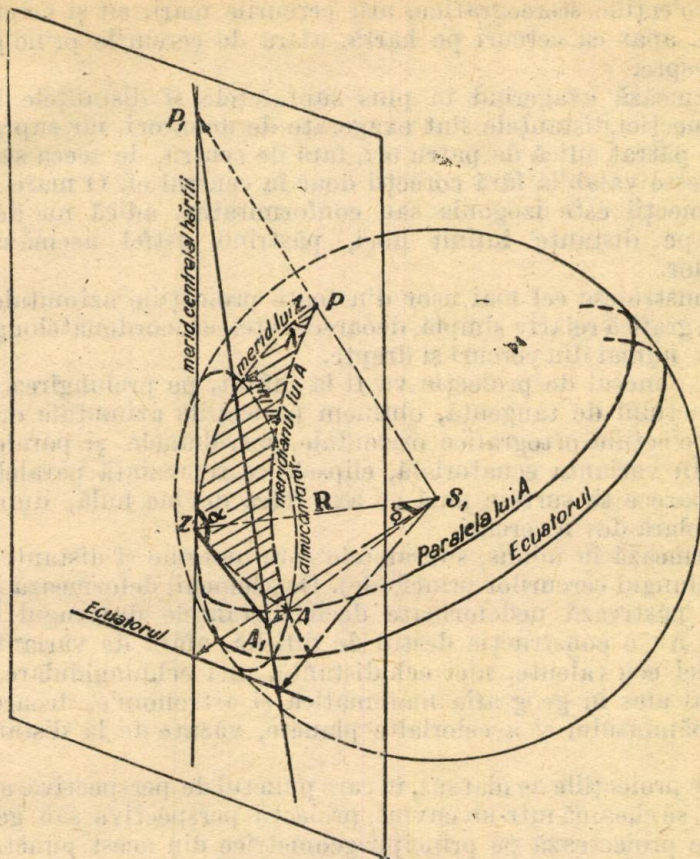


Fig. 1. Cum se proiectează punctele de intersecție a meridianelor cu paralelele, de pe glob pe planul proiecției. Se remarcă; $PZA = P_1ZA_1$ ($= \alpha$); $ZA = \delta =$ distanța zenitală pe glob; $ZA_1 =$ proiecția distanței zenitale (ρ)

diferențele cauzate de turtirea globului nu pot să apară la aceste scări, și un punct de proiecție pe care-l plasăm unde dorim.

Dacă situăm punctul de proiecție în centrul globului, obținem pe plan proiecțiile azimutale centrale, sau, denumite cu un termen mai răspîndit, ortodromice.

În aceste proiecții toate arcele de cerc mare apar pe hartă ca drepte (cercurile principale, meridianele, ecuatorul, ortodromele), iar paralelele apar ca secțiuni conice (cercuri, elipse, parabole, și hiperbole).

Deformează, exagerînd în plus foarte mult și suprafețele și unghiurile și distanțele, cu cît ne depărtăm de centrul proiecției. Se construiesc greu și au o singură calitate, pentru care sînt foarte căutate, mai ales în navigația oceanică și aeriană, anume proprietatea de a reda pe hartă printr-o dreaptă drumul cel mai scurt între două puncte de pe glob (ortodromia).

Dacă punctul de proiecție va fi pe glob în punctul diametral opus punctului de tangență, (la antipodul său) obținem proiecțiile azimutale stereografice.

În proiecțiile stereografice, atât cercurile mari, cât și cercurile mici de pe glob, apar ca cercuri pe hartă, afară de cercurile principale, care apar ca drepte.

Deformează exagerând în plus suprafețele și distanțele. La 90° de centrul proiecției, distanțele sînt exagerate de două ori, iar suprafețele de două ori la pătrat, adică de patru ori, față de centru, de aceea scara hărții respective este valabilă fără corecții doar în centrul ei. O mare calitate a acestor proiecții este izogonia sau conformitatea, adică nu deformează unghiurile pe distanțe infinit mici, păstrînd astfel asemănarea formelor țărilor.

Se construiesc cel mai ușor din toate proiecțiile azimutale avînd o construcție grafică relativ simplă, deoarece rețeaua coordonatelor geografice e alcătuită numai din cercuri și drepte.

Dacă punctul de proiecție va fi la infinit, pe prelungirea verticalei locului punctului de tangență, obținem proiecțiile azimutale ortografice.

În proiecțiile ortografice orizontale, meridianele și paralelele apar ca elipse. În varianta ecuatorială, elipsele ce reprezintă paralelele devin drepte, deoarece se turtesc pînă ce axa mică devine nulă, după cum în varianta polară devin cercuri.

Deformează în mînus, suprafețele spre margine și distanțele în sens radier (dealungul cercurilor principale). De asemeni, deformează și unghiurile și nu păstrează nedeformate decît distanțele dealungul cercurilor orizontale. Au o construcție destul de dificilă, afară de varianta polară. Nu sînt nici echivalente, nici echidistante, nici echiunghiulare, dar sînt folosite mai ales în geografia matematică și astronomie, deoarece redau imaginea pămîntului și a celorlalte planete, văzute de la distanțe astronomice.

Toate proiecțiile de mai sus, în care punctul de perspectivă e presupus fix undeva, se cheamă într-un cuvînt, proiecții perspective sau geometrice, deoarece se proiectează pe principii geometrice din acest punct, din care pornesc razele proiectante.

Dacă renunțăm la un punct fix de proiecție, putem impune proiecției anumite condițiuni, putem să o „dilatăm” sau să o „comprimăm” după voie, pînă capătă anumite calități, bunăoară păstrarea distanței nedeformate în sensul cercurilor principale, adică radier, sau echivalența suprafețelor de pe globul micșorat cu suprafețele corespunzătoare de pe proiecției (hartă).

Aceste proiecții, tot azimutale, dar care nu se mai bazează pe un punct fix de perspectivă, se cheamă neperspective.

În proiecțiile echidistante radier (Postel) distanțele au aceeași valoare pe hartă cu distanțele corespunzătoare de pe globul micșorat la scară, dar numai în sensul cercurilor principale, celelalte fiind supuse deformărilor și deci corecțiilor ca și suprafețele și unghiurile. Meridianele și paralelele apar ca curbe complexe, cea ce le îngreunează foarte mult construcția. Numai cercurile principale apar ca drepte cu lungimea egală cu a arcului respectiv de pe globul micșorat, iar cercurile orizontale ca cercuri concentrice echidistante cu centrul în punctul de tangență, după cum se vede în varianta polară.

Sînt recomandabile atunci cînd vrem să obținem pe hartă distanțele directe din oricare punct al globului către regiunea din centrul hărții, unde poate fi un aerodrom important, sau un observator seismic, sau cînd vrem să facem hărți cu izotele față de regiunea centrală.

În proiecțiile azimutale echivalente (Lambert), care au ca condiție de bază echivalența suprafețelor zonelor dintre cercurile orizontale și suprafețele respective de pe glob, paralelele și meridianele apar tot ca curbe complexe, greu de desenat. Pentru a respecta condiția echivalenței, se demonstrează matematic că raza unui cerc orizontal de pe proiecție (ρ) trebuie să fie egală cu coarda arcului respectiv al distanței zenitale de pe globul micșorat.

Scara e valabilă fără corecții, doar pentru suprafețe, în orice punct al hărții, dar ridicată la pătrat. Unghiurile și distanțele sînt puțin deformate către margini. Se construiesc foarte greu, dar pentru că au darul echivalenței și deformări mici, sînt foarte întrebunțate în hărțile cu emisferele globului, în hărțile continentelor, precum și în toate hărțile pe care se fac măsurători sau comparații de suprafețe (de țări, bazine hidrografice, areale de repartiție, etc.). De asemenea varianta ecuatorială e folosită pentru a deriva din ea mapamondul echivalent Aitov-Hammer.

Privind proiecțiile rezultate pe desen, atît cele perspective cît și cele neperspectice, ne vom da seama, mai ales pe variantele polare, că deformările se fac în sens radiar, pe zone concentrice, crescînd sau descrescînd.

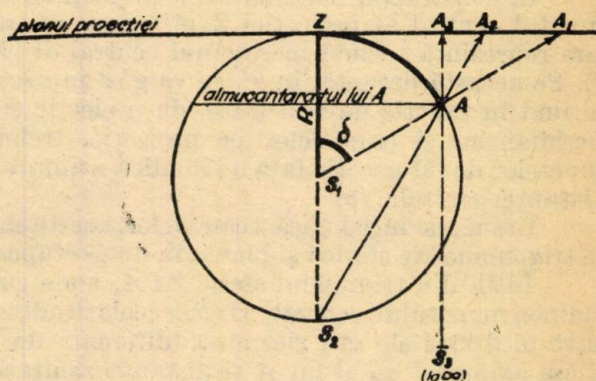
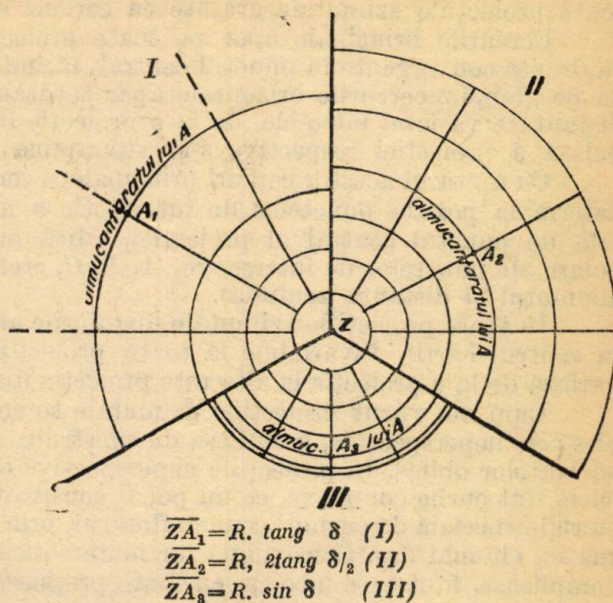


Fig. 2. Proiecțiile azimutale perspective: I — ortodromică II — stereografică III — ortografică. Principiul de proiectare. R = raza globului redus la scară; ZA = arcul distanței zenitale pe glob; δ = unghiul la centru al arcului ZA ; ZA_1 , ZA_2 , ZA_3 ($=\rho$) = proiecțiile în plan ale arcului ZA ; S_1 , S_2 , S_3 = pozițiile succesive ale punctului de proiectie. Se observă dilatarea sau contractarea lui ρ în funcție de poziția lui S .

Rețeaua proiecției pare că se dilată sau se contractă, după cum punctul de proiecție se apropie, sau se depărtează față de planul hărții. De aceea izocolele, adică liniile ce unesc punctele cu aceleași deformațiuni, apar în toate proiecțiile azimutale arătate ca cercuri concentrice.

Cercurile principale apar pe toate proiecțiile azimutale totdeauna ca drepte convergente în punctul central, făcând între ele aceleași unghiuri ca pe glob, iar cercurile orizontale apar totdeauna ca cercuri concentrice distanțate variabil între ele, de la o proiecție la alta, ca și cum varianta polară a proiecției respective s-ar suprapune variantei oblice.

Cu ajutorul acestor cercuri principale și cercuri orizontale, noi putem determina poziția punctelor de intersecție a meridianelor cu paralelele, față de punctul central al proiecției, adică putem stabili coordonatele polare ale punctelor de intersecție, A , B , C , etc. față de centrul proiecției (azimutul și distanța zenitală).

În toate proiecțiile azimutale unghiurile azimutale apar nedeformate în centrul hărții, invariabile la toate proiecțiile. Singurul element care variază de la o proiecție la alta este proiecția distanței zenitale (ρ).

Cum am văzut proiecțiile azimutale se construiesc foarte greu mai ales cele neperspectivă, greutatea de construire fiind și mai mare în cazul variantelor oblice. În proiecțiile neperspectivă oblice, meridianele și paralelele sînt curbe complexe, ce nu pot fi construite decît pe fragmente mici, cu rigla specială de curburi, sau cu florarul, prin puncte determinate matematic, cît mai des. Construcția lor matematică necesită calcule multe și complicate, fapt care face ca, cu toate prețioasele lor calități pentru geografie, să fie destul de rar folosite.

În construcția matematică a proiecțiilor azimutale se pornește de la punctul central al proiecției Z prin care se trasează o dreaptă verticală care reprezintă tocmai meridianul central al hărții (meridianul punctului Z). Pe această dreaptă, în P_1 se va găsi proiecția polului P , distanța ZP_1 variind în funcție de oblicitate, de proiecție și de scară. Pentru trasarea meridianelor și paralelelor pe proiecție, trebuie să determinăm poziția punctelor de intersecție față de Z adică azimutul lor (α) precum și proiecția distanței zenitale, (ρ).

În succesiunea logică a calculelor, aceste elemente se obțin prin calcule de trigonometrie sferică și plană, în două etape.

Întîi, din triunghiul sferic ZPA , unde cunoaștem arcele ZP (colatitudinea punctului central) și PA (colatitudinea punctului A) precum și unghiul dintre ele să-i zicem $d\lambda$ (diferența de longitudine dintre Z și A), aflăm azimutul α_A al lui A și distanța zenitală ZA pe sferă, în grade de cerc mare.

În a doua etapă nu ne trebuie de calculat decît distanța ZA_1 , adică reportarea în plan a arcului ZA , pentru că azimutul α rămîne același ca pe glob. Cunoșcînd arcu ZA , dreapta ZA_1 se calculează cu ajutorul formulei proiecției alese în care $\rho_1 = ZA_1 = R \cdot (f) \delta$, R fiind raza globului redus la scara principală, iar δ , unghiul la centru al arcului ZA .

Pentru a evita folosirea raportorului, care poate dăuna preciziei construirii, se transformă coordonatele polare plane obținute, în coordonate rectangulare, cu ajutorul formulelor $X_{A1} = \rho_1 \cdot \sin \alpha_A$ și $Y_{A1} = \rho_1 \cos \alpha_A$.

Tot așa, repetînd calculele, se determină și celelalte puncte de intersecție, mai dese unde curbura e mai mare, după care se trasează rețeaua cartografică, unind prin linii continue punctele de aceeași latitudine

pentru a obține paralelele și punctele de aceeași longitudine pentru a obține meridianele. Deci, pentru construcția matematică se pornește de la coordonatele geografice pe glob, la coordonatele polare pe glob, apoi la coordo-

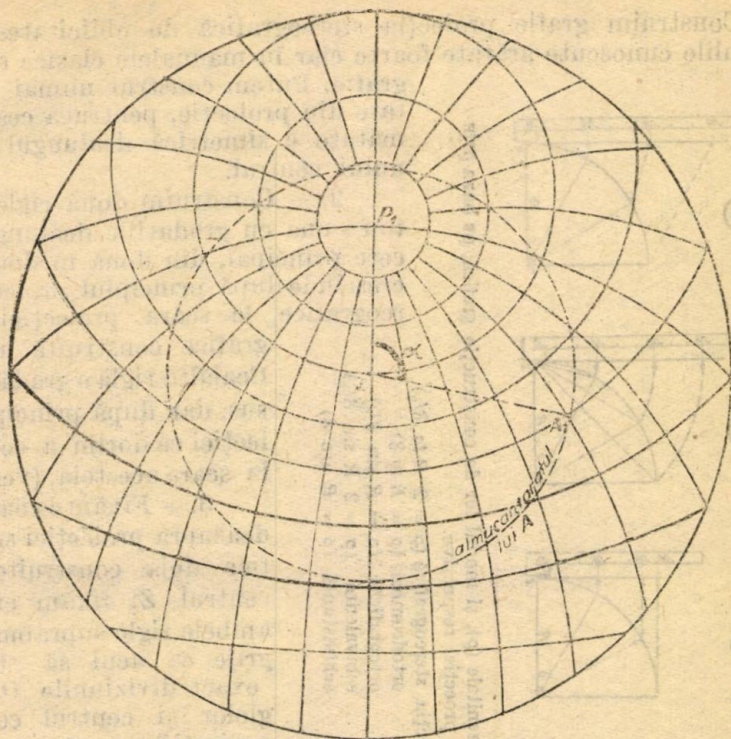


Fig. 3. Proiecția azimutală — stereografică — oblică (latitudinea punctului central $Z = 45^\circ N$).

natele polare pe proiecție, și în fine, la coordonatele rectangulare. Aceasta e construcția matematică.

Prin construcția grafică derivată pe care am imaginat-o și experimentat-o, se elimină cu totul calculele complicate în construirea proiecțiilor azimutale.

Am văzut că din toate proiecțiile azimutale oblice cea mai ușor de construit este proiecția stereografică, în care toate meridianele și paralelele sînt cercuri, cărora nu avem decît a le stabili centrul, pentru a ști unde punem ghiara compasului.

Pornind de la această proiecție, singura ce poate fi construită grafic, ușor și precis și avînd în vedere corespondența bine precizată între diferitele proiecții azimutale, arătată pînă acum, am imaginat construirea grafică expeditivă a celorlalte proiecții azimutale, mai ales ne perspective, potrivit căreia nu vom avea decît de dilatat sau comprimat proiecția stereografică de oblicitatea necesară, în proporțiile impuse de principiul proiecției ce vrem a construi și de scara sa. Proporția de dilatare sau de comprimare a proiecției distanței zenitale o stabilim tot grafic, cu ajutorul unor rigle de carton gradate de la 0 la 90° (stereografic, ortodromic, echivalent sau echidistant). Metoda aceasta, să-i spunem indirectă, deoarece ne dă proiec-

țiile azimutale dorite, derivate din proiecția stereografică, încercată de mine a dat rezultate foarte bune, verificându-se practic.

Care sunt operațiile pe scurt :

1. Construim grafic proiecția stereografică de oblicitate dorită, după regulile cunoscute arătate foarte clar în manualele clasice de cartografie. Putem construi numai o jumătate din proiecție, pentru că cealaltă jumătate e simetrică dealungul meridianului central.

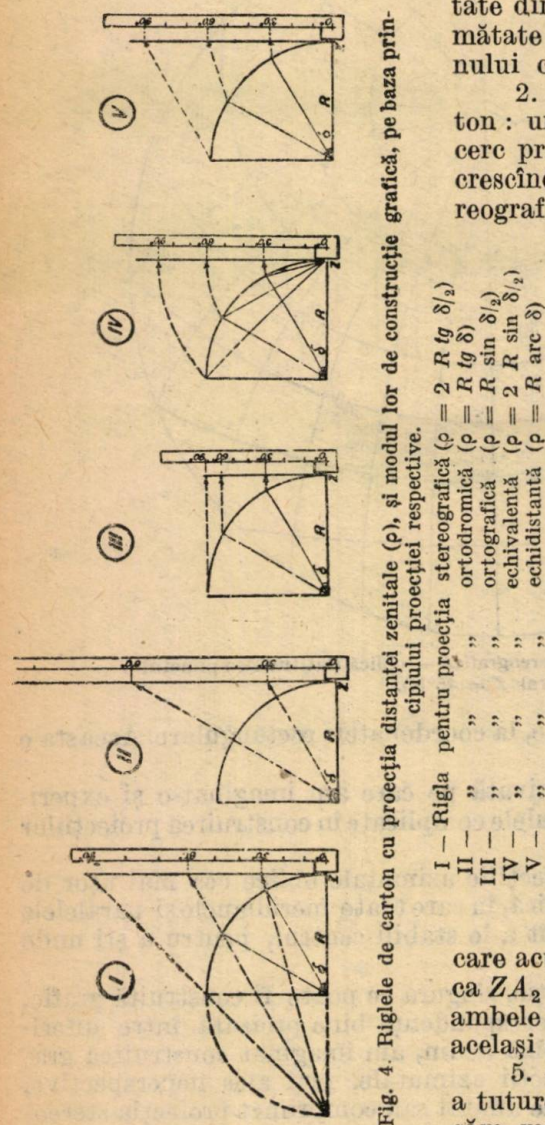
2. — Construim două rigle de carton : una cu gradațiile dealungul unui cerc principal, din două în două grade, crescînd după principiul proiecției stereografice, la scara proiecției stereografice construită mai sus. Cealaltă riglă o gradăm ca mai sus, dar după principiul proiecției ce dorim a construi și la scara acesteia. (vezi fig. 4).

3. — Fixăm o coală de cale deasupra proiecției stereografice deja construite, iar în centrul Z , fixăm cu un ac ambele rigle suprapuse, avînd grije ea acul să străpungă exact diviziunile O ale riglelor și centrul comun al proiecțiilor.

4. — Începem construirea propriu zisă, luînd fiecare punct de intersecție meridian-paralel de pe proiecția stereografică și măsurîndu-i distanța zenitală cu rigla stereografică. Cu cealaltă riglă determinăm unde va fi mutat acum punctul A , în dreptul aceleiași valori a distanței zenitale, dar

care acum are altă lungime. Avem grijă ca ZA_2 să se suprapună peste ZA_1 fiind ambele pe același cerc principal, avînd același azimut. (ex. din fig. 5 = 58°)

5. — După determinarea identică a tuturor punctelor de intersecție, trăsăm meridianele și paralelele exact în felul arătat la construcția matematică.



Variantele secante se construiesc absolut la fel numai că scara e valabilă 100 % doar pe almucantaratul de secanță (cercul deformațiilor nule).

Concluzii

Desigur că prima întrebare ce se va ivi, va fi în legătură cu utilitatea, folosul practic al acestei metode pentru geografi, pentru hărțile

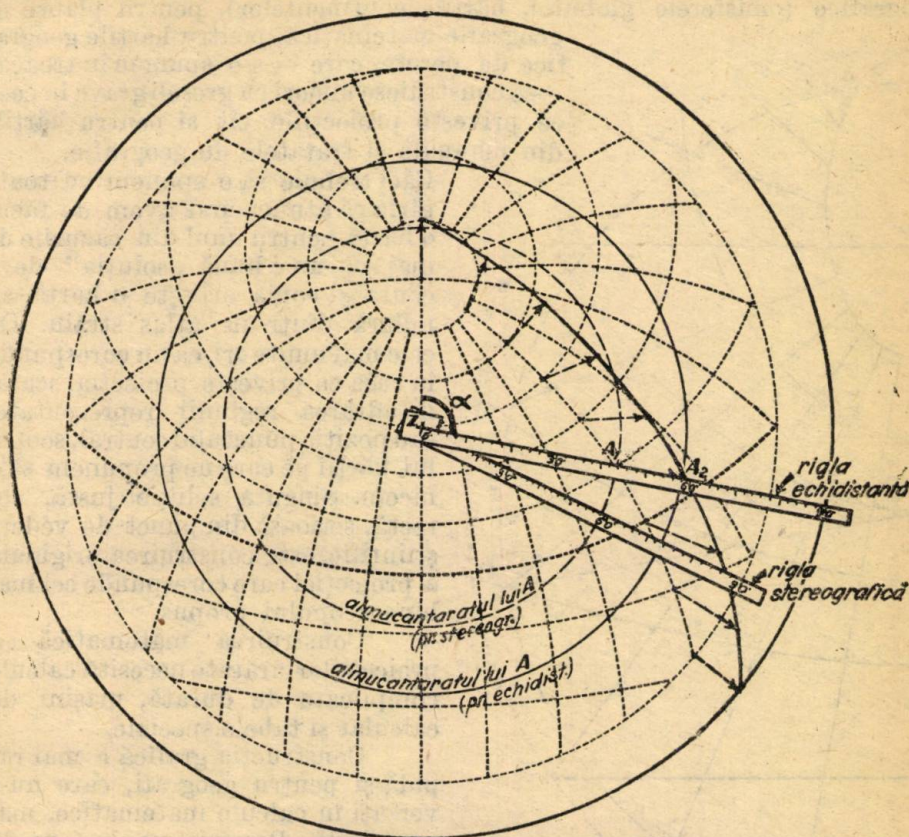


Fig. 5. Modul de lucru cu riglele. Punctat, se vede (sub hirtia de calc) proiecția stereografică oblică, din care se va deriva proiecția echidistantă cu aceeași oblicitate (45° lat N) 1. Se citește distanța zenitală a punctului A_1 , de pe proiecția stereo. (ZA_1), cu rigla stereo ($= 58^\circ$); 2. Aducem în loc rigla echidistantă, în prelungirea lui ZA_1 , și notăm cu un punct, poziția lui A_2 , în dreptul lui 58° de pe rigla echidistantă. „Mutăm” astfel oricâte puncte ne interesează, după care ne rezultă meridianele și paralelele noii proiecții. În figură se vede meridianul de 60° Est „mutat” în acest mod, în întregime.

lor. Răspunsul e că această metodă nouă, nemaîntîlnită în literatura de specialitate, înseamnă o mare economie de timp.

Proiecția stereografică ușor construibilă grafic ne dă deadreptul, fără calcul, valoarea azimutului, aceeași pentru toate proiecțiile azimutale de aceeași oblicitate. Noi nu avem decît să reducem sau să mărim cu ajutorul riglelor de carton, printr-o operație simplă, proiecția distanței zenitale (transformarea lui $ZA_1 = \rho_1$ în $ZA_2 = \rho_2$).

Se elimină astfel erorile de calcul, rămînînd doar erorile instrumentale, care depind în fond de precizia, grija și atenția cu care lucrează cartograful.

Pentru hărțile geografice, în care sînt indicate proiecțiile azimutale arătate, construcția grafică expusă e perfect aplicabilă și dă o precizie remarcabilă, ținînd cont de scările mici la care se construiesc acestea.

Metoda grafică este recomandabilă și pentru hărțile din atlasele geografice (emisferele globului, hărțile continentelor), pentru planșe de geografie matematică, pentru hărțile geografice de perete, care — s-o spunem în treacăt — se construiesc uneori cu greșeli grave în ceea ce privește proiecțiile, cît și pentru hărțile din manuale și tratatele de geografie.

Căci trebuie să o spunem cu toată tăria că atunci cînd avem de făcut o hartă pentru unul din cazurile de mai sus nu e bună „soluția” de a căuta și copia orbește o hartă similară dintr-un atlas străin. De cele mai multe ori, ea nu corespunde în ceea ce privește proiecția, scara, încadrarea regiunii reprezentate, sau poziția punctului central, scopului hărții pe care ne propunem să o facem. Singura soluție justă, corectă, serioasă din punct de vedere științific, este construirea originală a proiecției care corespunde cel mai bine scopului propus.

Construirea matematică a proiecțiilor arătate necesită calcule complicate de durată, mașini de calculat și tabele speciale.

Construcția grafică e mai rapidă și pentru geografi, care nu s-versați în calcule matematice, mai accesibilă. Precizie maximă ne dă

prima metodă dar și cea de a doua ne dă o precizie frumoasă.

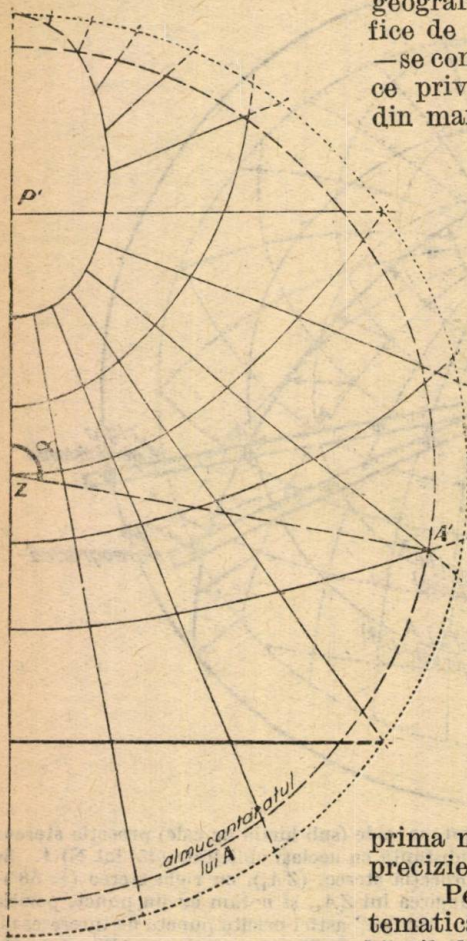
Pentru aceste considerente, metoda matematică rămîne folosită în deosebi pentru hărțile la scări mari, care reprezintă suprafețe mici de teren, raportate de pe elipsoid, adică pentru hărțile topografice, iar metoda grafică poate fi aplicată cu succes în construirea

Fig. 6. Proiecția ortodromică oblică, derivată din proiecția stereografică (fig. 3).

hărților la scări mai mici care cuprind întinderi mari din suprafața terestră, raportate de pe glob, adică la hărțile geografice.

Am construit personal după cum se vede în ilustrațiile anexate, proiecțiile azimutale echivalente, echidistante și ortodromice, de oblicitate 45° , adică avînd țara noastră în mijlocul hărții.

Construcția proiecției ortodromice a constituit o verificare strălucită a metodei. Meridianale, care în proiecția stereografică de la care am pornit, erau arce de cerc, trebuiau să apară ca drepte concurente în pol, în proiecția ortodromică. Acest lucru s-a produs, conform așteptărilor,



cu diferențe mici de fracțiuni de milimetru, ceea ce avînd în vedere scara la care am lucrat (de la 1 : 80.000.000 la 1 : 50.000.000) reprezintă o precizie maximă.

De asemeni am verificat cu planimetrul proiecția echivalentă obținînd rezultate bune. Am măsurat pe proiecție o suprafață mărginită

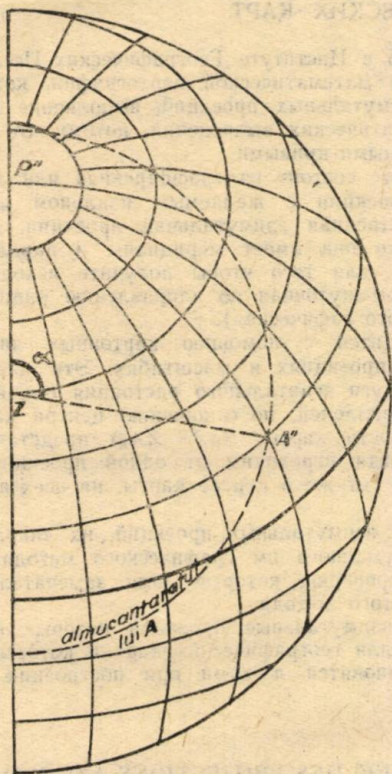


Fig. 7. Proiecția echivalentă oblică, derivată din proiecția stereografică (fig. 3).

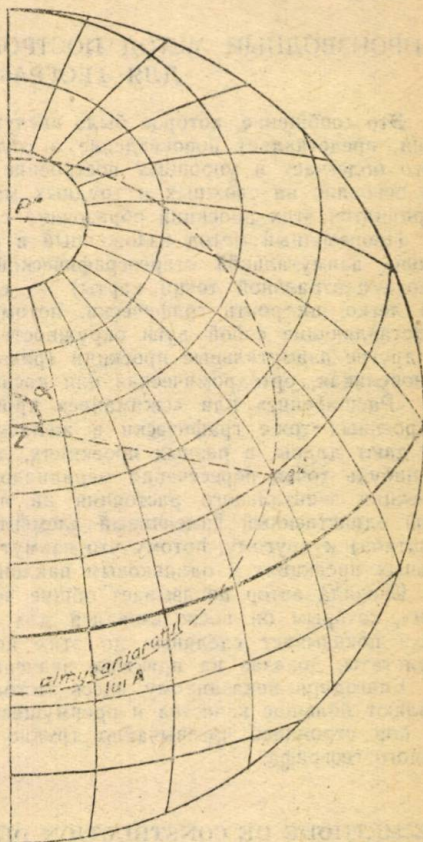


Fig. 8. Proiecția echidistantă oblică, derivată din proiecția stereografică (fig. 3).

de meridiane și paralele distanțate cu cîte 15°. Măsurînd altă suprafață similară situată pe aceleași latitudini, dar pe alte longitudini, am găsit diferență între cele două suprafețe, mică, neglijabilă.

Această construcție grafică e una din problemele puse de înșiși practica construirii hărților, de care m-am lovit adesea și pe care am căutat să o rezolv într-un chip nou.

Catedra de geografie fizică
Facultatea de geologie — geografie.

BIBLIOGRAFIE

1. G. N. Liott, „Kartovedenie”, Moscova 1948.
2. L. Garaevskaia, „Kartografia”, Moscova 1950.
3. A. V. Ghedimin, „Kartografia”, Moscova 1946.
4. G. Vilsan, „Noțiuni de Cartografie”, București 1930.

5. L. Deffosse, „Les cartes géographiques et leurs projections usuelles”, Paris 1910.
6. Emm. de Martonne, „Traité de Géographie physique”, vol. I, Paris 1929.
7. Vlad Clement, „Curs de Cartografie”, București 1954 (lito).
8. Gen. Sc. Panaitescu, „Construcția unui atlas”, Iasi 1930.
9. K. A. Zvonarev, „Kartografia”, Moscova—Leningrad 1951.
10. V. Dumitrescu, „Din realizările Cartografiei Sovietice”, (Natura” 5/1953.)

ПРОИЗВОДНЫЙ МЕТОД ПОСТРОЕНИЯ АЗИМУТАЛЬНЫХ ПРОЕКЦИЙ ДЛЯ ГЕОГРАФИЧЕСКИХ КАРТ

Это сообщение, которое было заслушано в Институте Географических Исследований, представляет нововведение в области математической картографии, которое много облегчает и упрощает построение азимутальных проекций, выполнение которых основано на сложных и трудных математических вычислениях, потому что сеть координатов этих проекций образована сложными кривыми.

Производный метод изложенный в работе состоит из «расширения» или «сжатия» азимутальной стереографической проекции с желаемым наклоном $= \varphi_z =$ широта центральной точки карты) — единственная азимутальная проекция, которую легко построить графически, потому что она имеет меридианы и параллели представляющие собой дуги окружностей — для того чтобы получить исходя из нее другие азимутальные проекции (равнопромежуточная по направлению радиусов, равновеликая, ортодромическая или косая ортографическая).

«Расширение» или «сжатие» производится с помощью картонных линеек, построенных тоже графически в желаемых проекциях и масштабах. Эти линейки нам дают длины, в разных проекциях, для дуги зенитального расстояния одной какой-нибудь точки пересечения меридианов-параллелей, по отношению центра карты. Проекция зенитального расстояния на плоскости карты ($\rho_n = ZA_n$) представляет собой единственный изменчивый элемент, когда переходим от одной проекции (и масштаба) к другому, потому что азимут (α) тот же в центре карты, на всех азимутальных проекциях с одинаковым наклоном.

Сначала автор показывает общие черты азимутальных проекций, их «параллелизм», которым он воспользовался для выдуманного им графического метода. Он также показывает сделанные до этих пор проверки, которые дали замечательные результаты, доказав на практике значение этого метода.

Благодаря показанному здесь методу, азимутальные проекции которые представляют больше качества и преимущества для географических карт и которые до сих пор строились чрезвычайно трудно, становятся легкими при построении для каждого географа.

UNE MÉTHODE DE CONSTRUCTION DÉRIVÉE] DES PROJECTIONS AZIMUTALES POUR LES CARTES GÉOGRAPHIQUES

R é s u m é

Cette communication présentée à l'Institut de Recherches Géographiques montre une innovation dans le domaine de la Cartographie Mathématique, qui facilite et simplifie beaucoup la construction de certaines projections azimutales, dont la construction est basée sur des calculs mathématiques compliqués et difficiles, pour obtenir les courbes complexes qui forment le réseau des coordonnées de ces projections.

La méthode dérivée, exposée dans l'ouvrage, consiste en effet en „dilater” ou „contracter” la projection azimutale stéréographique d'une obliquité ($= \varphi_z =$ la latitude du point central de la carte) voulue — la seule projection azimutale facile à construire graphiquement, parce qu'elle a les méridiens et les parallèles des arcs de cercle, — pour obtenir en partant d'elle, les autres projections azimutales (équidistante, équivalente, orthodromique, ou orthographique oblique).

La „dilatation” ou la „contraction” est faite à l'aide des règles de carton, construites aussi graphiquement sur le principe de chaque projection et à l'échelle voulue. Ces règles nous donnent les longueurs, en différentes projections, pour l'arc de distance zénithale d'un point d'intersection méridien-parallèle, par rapport au centre de la carte. — La projection de la distance zénithale sur le plan de la carte ($= \rho^1 = ZA_1$; $\rho_2 = ZA_2$, $\rho_n = ZA_n$ etc.) est le seul élément variable d'une projection à l'autre (et d'une échelle à l'autre) l'angle azimutal ($= \alpha$

en restant le même au centre de la carte, sur toutes les projections azimutales d'une même obliquité.

L'auteur démontre préalablement les traits communes des projections azimutales, leur „parallélisme", d'où il est parti pour imaginer cette méthode graphique de dérivation.

À la fin de l'ouvrage, il montre les vérifications faites, vérifications qui ont donnée d'excellents résultats, en confirmant partiquement la valeur de la méthode.

Par cette méthode, les projections azimutales, dont les qualités et les avantages pour les cartes géographiques sont très importants, et dont la construction jusqu'à présent était très difficile, deviennent tout à coup très faciles à construire, par cette méthode à la portée de tout géographe.

CONTRIBUȚIUNI LA STUDIUL RĂSPÂNDIRII SCUMPIEI ÎN REGIUNEA BUCUREȘTI

SOFIA IANĂ

În pădurile țării noastre sînt numeroase specii forestiere arbustive din care se pot extrage materii tanante și colorante, specii, dintre care, unele nu erau nici măcar cunoscute ca atare sub regimurile trecute. Astăzi, sub regimul democratic popular, cînd toate resursele economice ale țării sînt valorificate și speciile, tanante și colorante care cresc din abundență în pădurile patriei noastre au început a fi studiate și folosite cu succes la extragerea tananților și coloranților necesari în industria tăbăcării.

Printre aceste specii, scumpia este una dintre cele mai importante, deoarece prin tăbăcirea cu frunzele sale se obține 10% piele mai multă, decît cea de box. Importanța ei economică este sporită de faptul, că din întreg organismul plantei (lemn, rădăcină și coajă) se pot extrage diferiți coloranți folosiți la vopsitul țesăturilor de lînă și mătase, precum și la vopsitul lemnului și al pielii.

Este un arbust înalt de 1,50—3 m cu frunze ovale, verzui, mate, cu miros de terebentină și morcov, care iau o frumoasă culoare roșie după căderea brumei.

Florile sînt gălbui, grupate în inflorescențe cu aspect de pămătufuri. Fructul este mic, brun și lucitor (drupă).

După bibliografia existentă azi am întocmit harta repartiției generale a scumpiei, care indică arealul ei pe un larg teritoriu, ce se întinde din subregiunea mediteraneană pînă în Himalaia de NV, constituind astfel un exemplu de specie mediteraneană vest-asiatică (fig. 1). Sintetizînd toate localitățile în care crește scumpia atît indicate în bibliografie cît și cele observate de mine, am redactat un tablou pe care l-am folosit la întocmirea hărții distribuției geografice în țara noastră.

Observînd harta, vedem că aria de repartiție a scumpiei ocupă SV, S și E țării. În țara noastră limita NV a arealului este foarte sinuasă descriînd două arcuiri de cerc — unul în Muntenia pînă la curbura Carpaților, al doilea în Moldova, pînă la N de Rînghilești (fig. 2).

Izolată de aria de repartiție se găsește o enclavă în bazinul Brezoi-Titești și Boița. În aceste enclave scumpia se pare că este o relictă terțiară, rest dintr-o arie de repartiție ce înainta mult spre Nord. Scumpia a supraviețuit în aceste enclave datorită așezării, care-i oferea adăpost împotriva vîntului precum și a structurii geologice favorabile (calcar, conglomerate de Bucegi, marnă).

Fig. 1. Repartiția generală a scumpei

Fiecare a lucrat independent, fără să ştie unul de altul aşa după cum rezultă din bibliografia¹ ce se indică la sfârşitul lucrărilor. Dacă ar fi existat o colaborare harta întocmită de fiecare în parte ar fi fost mult mai completă şi rezultatele ar fi fost mai rodnice.

Pentru a găsi eventuale noi localități în această silvostepă, am întreprins o serie de cercetări în Regiunea București, raioanele Giurgiu și Drăgănești-Vlasca (fig.3).

Pădurea Albele se află la 20 km S. de Com. Ghimpați, în raionul Drăgănești.

Din trulul acestei păduri face parte porțiunea numită *Bulucu*, unde se află instalată fazaneria, cu voliere și alte dependințe

190

2 m. (fig. 4). Erau mai numeroase pe drumul de la fazanerie înspre comuna Vlaşin, în locuri poenite.

Tot în pădurea Albele am găsit şi alte vetre numeroase, de asemeni scunde, cu frunzele încă verzi, care invadează terenul cultivat al liniei de vînătoare, ce duce la drumul dinspre com. Vlaşin.

În dreptul capcanei de păsări răpitoare (fig. 5 de la p. *Rătundul* într-un lan de mături, am găsit-o către marginea lanului, în numeroase tufe scunde, cu frunzele atît roşii cît şi verzi.

Pădurea Albele este o pădure de cer şi gîrniţă, tinăra, cu multe poeni însozite în care se dezvoltă bine scumpia. Nu am găsit însă nici-o tufă fructificată.

Scumpia a fost citată sumar în pădurea Albele de C. N. Dămăceanu [9] fără alte amănunte şi fără să indice puncte mai precise de repartiţie ale acestei esenţe.

În partea de sud-est a comunei Ciolanu la o distanţă de cca. 6 km, se află pădurea *Ruica-Buciumeni*, considerată ca pădurea cea mai mare din Raionul Giurgiu.

În această pădure am găsit suprafeţe întinse cu scumpie înaltă de peste 3 m. sub formă de nuiiele şi arbust, ramificat chiar de la bază, avînd în diametru 4 cm. grosime, abundant fructificate.

Majoritatea poenilor din această pădure erau invadate de tufe de scumpie cu frunzele diferit colorate, ce treceau de la verde închis lucitor la roşu-gălbui şi roşu aprins ca para focului, culoare accentuată de razele soarelui, care le dădeau o strălucire aparate. Pe acest fond strălucitor se vedeau din loc în loc, inflorescenţe argintii fructificate, care contrastau puternic cu roşul viu al frunzelor.

Astfel la p. *Batalul lui Turloi* am găsit o vatră întinsă de scumpie înaltă fructificată, sub formă de nuiiele (fig. 6).

La punctul *Curăţitura* am găsit scumpie, înaltă de 3 m, fructificată sub formă de arbust cu diametru de 1,50 cm, care se întinde pe o suprafaţă de 4 pachete (fig. 7).

La punctul *Padinile înşirate* am găsit-o, tot sub formă de arbust, abundant fructificată pe o suprafaţă de 20 parchete (fig. 8).

La punctul *Leas* vegetează sub formă de arbust, în petice însă, pe o suprafaţă de 2 parchete (informator tov. pădurar C. Popa).

Peste tot în această pădure scumpia creşte spontană, umplînd toate golurile pădurii; ea s-a răspîndit atît prin seminţe cît şi prin lăstari.

Scumpia este citată în pădurea *Ruica-Buciumeni* de C. E. Dămăceanu care nu dă însă detalii mai precise asupra punctelor de găsire a acestui arbust pe întinsul pădurii.

Tot în această regiune am cercetat pădurea *Teşila* de la estul comunei Ciolanu. (raionul Giurgiu, Reg. Bucureşti).

În această pădure am găsit majoritatea poenilor plantată cu scumpie care atîngea 1,10 — 2 m. înălţime, plantată în asociaţie cu lemn cîinesc, păducel şi zarzăr. Plantaţiile respective ocupă o suprafaţă de cca, 4—5 ha, făcută din lăstari aduşi din pădurea *Ruica-Buciumeni*. Deşi au o vîrstă de 3 ani nau ajuns să fructifice deoarece sînt tăiate în fiecare an din cauza stricăciunilor mari pe care le fac iepurii (informator pădurarul Colea Florea).

Dar în afară de scumpia plantată am găsit în partea de vest a pădurii *Teşila*, în trupul, de pădure numit *Tangreanca*, după fosta moşie a satului

Tangirul și scumpie spontană, la punctul *Leasa din Vale* (fig. 9) într-o poiană în apropierea drumului ce duce spre pădurea Ogarca.

Aici vegetează sub forma unei vetre destul de întinse, înaltă de 0,50 m, cu frunzele înroșite. Tov. Bălăianu, locuitor din comuna Ciolanu ne-a informat că finul din pădure se cosește și odată cu el și nuielele de scumpie.

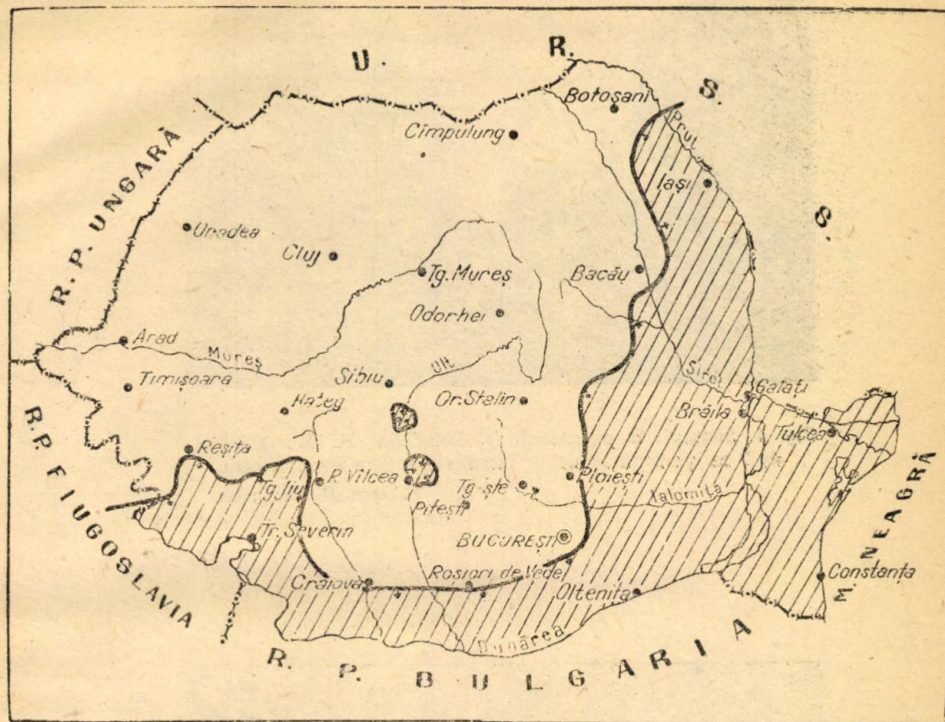


Fig. 2. Repartiția scumpei în R.P.R. (zone hașurate)

Înainte de prima coasă vatra aceasta era mult mai înaltă.

Tot în pădurea Teșila am găsit o altă vatră de scumpie spontană, anume la punctul *Valea lui Pleașa* (fig. 10). Tufele de aici erau ceva mai înalte și mai groase decât cele din pădurea Tangreanca dar fără să fie fructificate. Se pare că nu numai cositul și pagubele produse de iepuri sînt cauzele micimii tufelor de scumpie, ci pe alocuri, în locurile neadăpostite și expuse vîntului și înghețului și acestor intemperii. În timpul iernilor aspre cum a fost cea din 1953—1954, scumpia îngheață în părțile sale aeriene, iar primăvara lăstărește din nou de la colet.

Scumpia este citată în pădurea Teșila de C. E. Dămăceanu, fără detalii fitogeografice. Acest cercetător nu citează scumpia în pădurea Tangreanca unde am găsit-o eu.

Pădurea Măcărău se găsește la 1 km, de comuna Ciolanu în partea de sud și la 3 km, nord-vest de pădurea Ruica Buciumeni.

Și în această pădure am găsit scumpie abundentă în special pe versanți, fără să atingă înălțimea și grosimea aceleia din Ruica-Buciumeni.

Astfel la punctul numit *Valea Fănoiiului* (fig. 11) am găsit un pîlc de scumpie fructificată sub formă de nuiele înalte de 2—2,50 m.

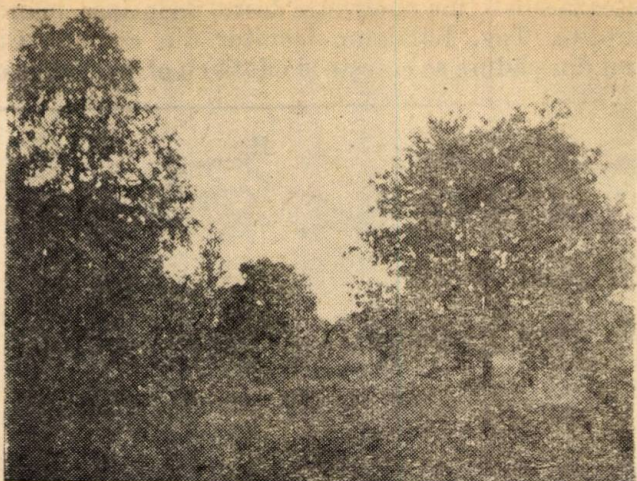


Fig. 4. Scumpie în pd. Albele (r. Mihăilești, R. Buc.). Nuiiele
de 2 m. pe drumul de la fazanerie înspre com. Vlașin.
Clîșeu R. Călinescu

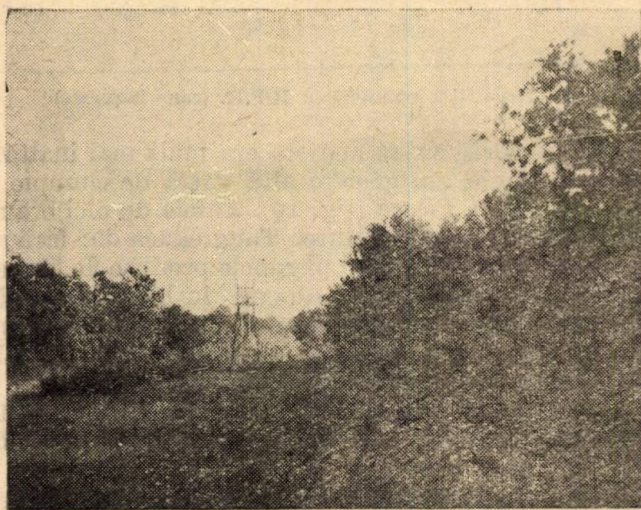


Fig. 5. Idem pd. Albele (r. Mihăilești, regiunea București.
Tufe scunde în apropierea capcanei de păsări răpitoare, la
p. Rătund.)

Clîșeu R. Călinescu



Fig. 6. Scumpie în pd. Ruica — Buciumeni (r. Giurgiu R. Buc.). Tufiş de scump e fructificat la p. Batalul lui Turloi. Înălţimea tufişului în comparaţie cu înălţimea unui om, 1,80 m, pădurarul Chiran Popa.

Clişeu R. Călinescu

Fig. 7. Idem pd. Ruica — Buciumeni (r. Giurgiu, R. Buc.). Arbust de scumpie înalt de 3 m. la p. Curăţitura.

Clişeu R. Călinescu

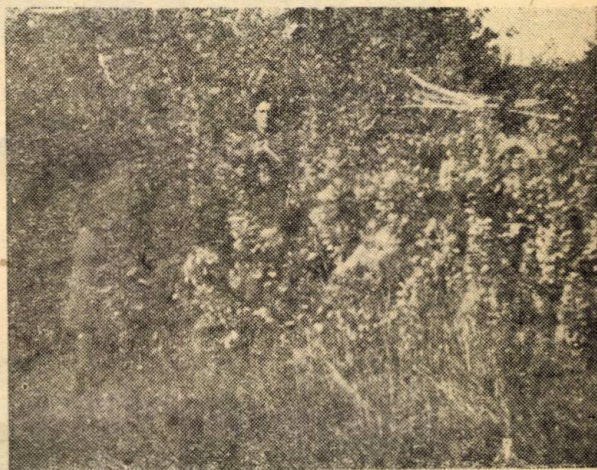


Fig. 8. Scumpia în pd. Ruica — Buciumeni (r. Giurgiu, R. Buc.). Arbust la p. Padinile înşirate.

Clişeu R. Călinescu



Fig. 9. Scumpie cosită la p. Leasa din vale în pd. Tangreanca,
raionul Giurgiu, R. București.

Clîșeu R. Călinescu

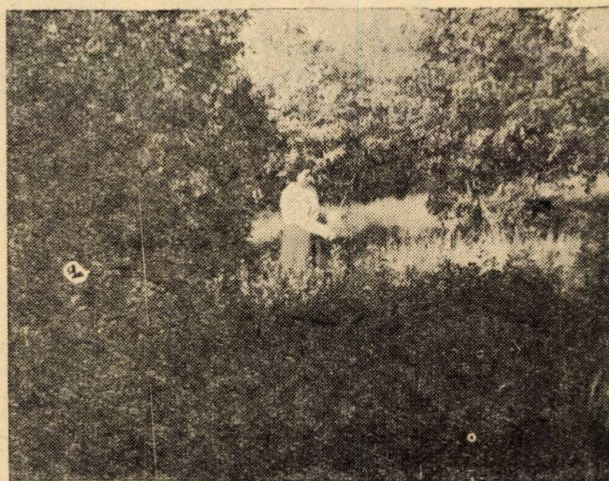


Fig. 10. Tufe scunde de scumpie la punctul v. Pleașa—
în pd. Teșila (r. Giurgiu, R. Buc.).

Clîșeu R. Călinescu



Fig. 11. Scumpie în pd. Măcărău (r. Gurg'u, R. Buc).
Pl.c fructificat sub formă de nulele. înalte de 2,50 m.
la punctul valea Fănăoiului.

Clîșeu R. Călinescu



Fig. 12. Scumpie în pădurea Mănaflu (raionul Giurgiu,
regiunea București. Tufe scunde nefructificate, alături
de o căruță fotografiată spre comparație.

Clîșeu R. Călinescu

De asemeni la punctul *Tufanul lui Chelu*, vegetează o vatră destul de întinsă, scundă, sub formă de nuiele, dar nefructificată care avea frunzele încă verzi.

La postul Nr. 2 în această pădure am găsit o altă vatră fructificată cu toate că tufele nu atingeau o înălțime mai mare de 1 m.

Am fost informați de săteanu Fl. Bălăianu că scumpia se găsește mai în toate poienile pădurii sub formă de nuiele și vetre scunde.

O altă pădure pe care am cercetat-o în această regiune este pădurea *Mănaflu* situată în partea de vest a comunei Ciolanu, la cca. 2 km, între pădurea Măcărâu și Albele. În această pădure sînt cîteva vetre de scumpie reduse ca suprafață, scunde, cu frunza verde încă, nefructificate, în parcela care se exploatează dinspre satul Albele (fig. 12). Sătenii (Stelca Coadă) ne-a informat că funzele acestui arbust sînt întrebuințate de către localnicii din comuna Ciolanu, Albele, D. Cantemir, P. Rareș și Buciumeni, la înegrit lina de dimie și la tăbăcit.

Pădurarii din pădurea Teșila, Ogarcă, Albele, Măcărâu, Mănaflu, și Ruica-Buciumeni ne-au informat că nu au colectat pînă acum frunză de scumpie, conform unor dispozițiuni care se aplică în alte ocoale silvice.

Existența scumpiei în pădurile *Măcărâu* și *Mănaflu*, nu a fost citată pînă acum de nici un cercetător, după cîte cunosc bibliografia existentă, încît aceste păduri pot fi considerate ca noi stațiuni, puncte noi de găsire a scumpiei.

Analizînd factorii ecologici din aceste păduri se observă că scumpia vegetează în reg. de cîmpie în special în vîlcele largi și pe versanții înșoriți ai acestora, cu expunere sudică, așa cum se constată în pădurea Măcărâu, Tangreanca, Ruica-Buciumeni. Este caracteristica pădurii de șleau de cîmpie cu predominanța tipului cereto-gîrnițet (cerul specie dominantă, urmată de gîrniță) în asociație cu arbuști ca gherghinar, salbă moale, lemn cînesc, salbă rîioasă (ca în pād. Albele, Teșila. Ogarcă, crescînd în special la marginea pădurii (Mănaflu și Albele) sau în luminișuri ca Ruica-Buciumeni, Măcărâu.

Acest arbust este important nu numai ca plantă industrială așa cum am arătat la început, dar este și o prețioasă esență forestieră deoarece: crește repede și se înmulțește ușor. Prin rădăcinile sale ramificate împiedică eroziunea solurilor și fixează nisipurile; umbrește solul nelăsînd ierburile să se dezvolte, reține zăpada cu ramurile sale numeroase. Este căutată de albine datorită cantităților mari de nectar și este un arbust decorativ, primăvara, înfrumusețînd pădurile prin vîlurile delicate și variat colorate ale inflorescențelor sale mari și bogate; toamna înfrumusețîndu-le atît prin vîlurile argintii ale inflorescenței fructificate, cît și prin roșu aprins al frunzelor care apar ca vetre înroșite de jăratec pe haina bogată în nuanțe a frunzișului de toamnă.

Studiînd condițiile economice și harta repartiției, putem să facem următoarele propuneri. Astfel putem folosi scumpia în lupta contra secetii și la mărirea producției de plante tehnice. Pentru aceasta se pot face culturi pure de scumpie în reg. unde crește azi în mod spontan. (silvostepă și stepă) precum și în jurul principalelor centre de tăbăcărie din țară. Culturile acestea vor avea scopul ca materia primă tanantă, să se găsească în imediata apropiere a centrelor de prelucrare, economisindu-se astfel transportul și devenind o resursă locală ușor de prelucrat.

Se poate cultiva în toate regiunile, în care sînt întrunite condiții ecologice specifice, pentru ameliorarea terenurilor degradate prin eroziune și pornituri de teren.

Cultura scumpiei mai poate fi extinsă pe nisipurile de la Hanu Conachi, Îvești, nisipurile din cotul Dunării și Calafat, cele de la E. de Jiu, cele pe de litoral unde ea crește sporadic. Cultura ei s-ar putea introduce pe nisipurile din N—V Oradiei, în cîmpia Erului și pe nisipurile din D. Dunării în vederea fixării și solificării acestora, precum și pe terenurile calcaroase degradate din Banat, pod. Mehedinți, și pe versanții însoșiți ai Subcarpaților în special în Subcarpații de curbură, pe terenurile degradate ale Vrancei.

BIBLIOGRAFIE

1. Enculescu P., *Aria geografică a genului Rhus Cotinus în România*. Rev. Păd. 1909, pag. 177.
2. Pax F., *Pflanzen geographie von Rumänien*. Halle, 1919.
3. Wiessner I., *Die Rohstoffe des Pflanzenreiches*, Bd. 1927.
4. Pașcovschi S., *Vegetația lemnoasă în regiunea de dealuri și cîmpie din jud. Râmnicu Sărat*. Rev. Păd. nr. 9, pp. 611—630. București 1935.
5. Călinescu R. și Bunesu A., *Cercetări biogeografice în Mehedinți*. Din lucrările I.C.G. al R.P.R., pp. 37—48. București 1950.
6. Troțenco I. V., *Scumpia*, Anale Romîno-Sovietice, seria silvicultură, Nr. 4, pp. 37—48. București 1950.
7. Ciucă M. și Georgescu C., *Contribuții la studiul răspîndirii scumpiei în R.P.R.* Buletin științific al Academiei R.P.R., tom. IV. Nr. 2. București 1952.
8. Beldie A.I., *Răspîndirea naturală a speciilor forestiere în R.P.R.*, tisa, aricele, zimbrul, stejarul brumăriu, etc. Studii și cercetări I.C.S. seria I-a, vol. XIV, pp. 11—49. București 1954.
9. Dămăceanu C. și Purcelaeanu St., *Cultura speciilor industriale: scumpie și otetar*. I.C.S. seria III-a, îndrumări Tehnice, nr. 65. București 1954.
10. Hegi III, *Flora Mitteleuropas*, Bd. v, 111, Teil, pp. 227.
11. Velenovsky, *Flora Bulgarica*, pp. 120.
12. Hayek, *Prod. Flora Pen. Balcanica*, pp. 599.
13. Schneider C., *Ilustr. Handb. d. Laubh.* Band. II, pp. 146—147.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ СРЕДИЗЕМНОМОРСКОЙ ПОРОДЫ COTINUS COGGYRIA SCOP. (RHUS COTINUS L.) В БУХАРЕСТСКОЙ ОБЛАСТИ

В статье излагается экономическое и лесное значение средиземноморской породы *Cotinus coggyria* Scop.

Автором дается общая схема распространения этой породы в лесах Бухарестской области: в Манаху, Мэкэрзу, Тангреанка.

Так же уточняются местности распространения этой породы, ранее не ясно описанные в литературе.

В заключении статьи автор показывает фитогеографическое значение этой породы и рекомендует расширить область ее распространения в составе лесных культур в лесостепной и степной зонах страны.

CONTRIBUTIONS À L'ÉTUDE DE L'ESPÈCE COTINUS COGGYRIA SCOP. (RHUS COTINUS L.) DANS LA REGION BUCAREST

Résumé

Dans cet article se releve l'importance économique et forestière de l'espèce méditerranéenne *Cotinus Coggyria* Scop. (*Rhus Cotinus*).

L'auteur présente une esquisse approximative de la répartition dans la République populaire Roumaine. On apporte des nouvelles contributions dans la répartition de cet espèce dans la région Bucarest, la signalant dans les forêts M cărau, Tangreanca et M nafu.

On apporte aussi des précisions phytogéographiques dans les stations vaguement indiquées dans la littérature.

L'auteur finit démontrant l'importance phytogéographique de cet espèces méditerranéenne. On fait aussi des propotitions pour l'extention dans la culture forestière de la silvosteppe et steppes.

ANALELE UNIVERSITĂȚII C. I. PARHON
SERIA ȘTIINTELOR NATURII
Anul VI • Nr. 16 • 1957



